



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS
DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

Unidad Mérida

DEPARTAMENTO DE FÍSICA APLICADA

**“Formulación, optimización y evaluación de una pasta de baja
temperatura de carbono para aplicación en celdas solares de
perovskita”**

TESIS

Que presenta

Sarah Jeanette Ramos Reyes

Para obtener el grado de

Maestra en Ciencias

en

Fisicoquímica

Director de Tesis:

Dr. David Meneses Rodríguez

Mérida, Yucatán, México

Agosto de 2023

Agradecimientos institucionales

Al Centro de Investigación y de Estudios Avanzados (CINVESTAV) unidad Mérida por la formación académica brindada.

Al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías (CONAHCYT) por el apoyo económico brindado durante el posgrado (CVU: 1141836).

Al Laboratorio Nacional de Nano y Biomateriales, Cinvestav-IPN por los análisis SEM y EDS; financiado por los proyectos FOMIX-Yucatán 2008-108160, CONACYT LAB-2009-01-123913, 292692, 294643, 188345 y 204822.

Agradecimientos

A Dios porque de Él, por Él y para Él son todas las cosas. A mis papás Floricel y Sara, mis hermanas Stacey y Sharon, así como a mi familia en general por su apoyo a lo largo de mis estudios

A Marisol, Pablo y Damián que siempre estuvieron para darme ánimos y apoyarme cuando lo he necesitado; a mis amigos de la licenciatura o de fuera, gracias por estar para mí. A mis compañeros de la maestría por el apoyo brindado tanto académico como personal.

A los compañeros y colegas de los laboratorios de síntesis de nanomateriales, materiales funcionales y termosolar, gracias por su ayuda en la realización de este trabajo y por sus consejos. A mi asesor el Dr. David Meneses por sus enseñanzas y asistencia a lo largo de este proceso. A los sinodales, Dr. Gerko Oskam, Dr. Miguel Ruiz y Dr. Geonel Rodríguez por sus recomendaciones y apoyo en la revisión de este trabajo.

A Lev, Koltrad, kapos en general y a mi kittenfest que no han hecho nada más que hacerme feliz a diario y gracias a ustedes esto fue posible, me han permitido desahogarme cuando lo necesito y me dieron las fuerzas necesarias para salir adelante. Especialmente a Lev, no sabes cuanto agradezco que estés para mí y la cantidad de veces que con pocas palabras, una foto o un video me ayudaste a sonreír y recordar porqué hago esto, gracias por tanto y perdón por tan poco.

Contenido

1. Introducción.....	8
2. Antecedentes.....	10
2.1 Celdas solares	10
2.1.1 Generaciones	10
2.1.2 Celdas solares de perovskita	11
2.1.3 Arquitectura de las celdas solares	12
2.1.4 Celdas solares de perovskita basadas en carbono.....	13
2.2 Criterios para la formulación de pastas.....	14
2.2.1 Carbono	14
2.2.2 Aglutinantes y solventes	15
2.2.3 Temperaturas de procesamiento.....	16
2.2.4 Compatibilidad química.....	16
2.3 Técnicas de depósito	17
2.3.1 "Doctor blade"	17
2.3.2 Serigrafía	18
2.3.3 "Spin coating"	18
2.4 Técnicas de caracterización.....	19
2.4.1 Curvas I-V	19
2.4.2 Microscopía electrónica de barrido	20
2.4.3 Método de cuatro puntas	21
3. Objetivos	22
3.1 Objetivo general	22
3.2 Objetivos específicos	22
4. Materiales y métodos	23
4.1 Reactivos	23
4.2 Equipos	23
4.3 Dispersiones	24
4.4 Preparación de la pasta de carbono	24
4.5 Fabricación	25
4.5.1 Limpieza	25
4.5.2 Capa compacta.....	25
4.5.3 Capas mesoporosas	26

4.6 Caracterización de las celdas	27
5. Resultados y discusión.....	28
5.1 Formulación de la pasta	28
5.1.1 Elección del solvente	28
5.1.2 Método de preparación	29
5.1.3 Proporción solvente/aglutinante.....	30
5.1.4 Proporción carbono amorfo/grafito.....	31
5.2 Celdas.....	32
5.2.1 Depósito de la capa de carbono	32
5.2.2 Espesor de la capa de carbono	34
5.2.3 Conductividad y resistividad de la pasta de carbono	36
5.2.4 Pruebas para infiltración de solución precursora de perovskita	37
5.2.5 Comparación con pasta comercial de baja temperatura.....	43
5.2.6 Estabilidad	45
6. Conclusiones.....	47
7. Perspectivas.....	49
8. Bibliografía	50

Resumen

Las celdas solares de perovskita son consideradas como una alternativa a las celdas solares de silicio debido a su alta eficiencia de conversión de energía y menor costo de los materiales; sin embargo, se tienen algunos problemas relacionados con la inestabilidad de los materiales de perovskita, la toxicidad de algunos componentes, así como el alto costo y degradación de los metales típicamente utilizados como electrodos. Una alternativa a este problema de los electrodos es el uso de materiales de carbono, que son más baratos, abundantes y tienen buenas propiedades eléctricas y térmicas, lo que los convierte en un buen sustituto para los electrodos metálicos. Las celdas solares de perovskita basadas en carbono mesoporoso han despertado un gran interés en los últimos años debido a su proceso de fabricación simple, bajo costo y potencial de escalabilidad; los electrodos de carbono se fabrican con una pasta que consta de aglutinante, solvente y los componentes carbonáceos, que son principalmente una combinación de grafito y carbono amorfo.

En este trabajo se formuló una pasta de carbono de baja temperatura (es decir, que su tratamiento térmico es menor a 150 °C) utilizando alcohol polivinílico (PVA) como aglutinante, etanol como solvente y una mezcla de grafito y carbono amorfo. Se probaron distintas variantes para lograr una pasta comparable a una de baja temperatura comercial, se varió la proporción de etanol y PVA, y se encontró que se obtiene la consistencia adecuada con una relación 65/35 v/v, respectivamente. Otra prueba realizada, fue encontrar la proporción de los materiales carbonáceos (10% masa/volumen) para obtener una pasta con opacidad y espesor deseados.

Se encontró que el depósito de la capa de carbono es más viable a través de la técnica doctor blade, secándose a 110 °C en una parrilla de calentamiento. Las celdas resultantes se infiltraron con una solución precursora de perovskita, para lo cual, fue necesario encontrar las condiciones óptimas de infiltración. Finalmente, las celdas solares fueron caracterizadas para determinar su eficiencia, encontrando que son superiores a celdas fabricadas con una pasta de carbono comercial de baja temperatura.

Abstract

Perovskite solar cells are considered an attractive alternative for silicon solar cells due to their high power conversion efficiency and lower cost of materials, however, there are some issues regarding instability of perovskite materials, toxicity of some components as well as the high cost and degradation of metals used typically as electrodes. An alternative to the electrode concern is the use of carbon materials, which are cheaper, abundant and have good electrical and thermal properties that make them a good substitute for metallic electrodes. Mesoporous carbon-based perovskite solar cells have received great interest in recent years due to their simple manufacturing process, low cost, and potential for scalability; carbon electrodes are fabricated using a paste consisting of a binder, a solvent, and the carbon materials, which are mainly a combination of graphite and carbon black.

In this work a low temperature carbon paste (which means its heat treatment is lower than 150 °C) was formulated using polyvinyl alcohol (PVA) as binder, ethanol as the solvent and a mixture of graphite and carbon black. Various compositions have been evaluated to achieve a paste that is comparable to a commercial low temperature paste, hence, the proportion of ethanol and PVA was varied, and the optimal consistency was found at a 65/35 relation, respectively. Another test was performed on the proportion of the carbon materials in the final solution, and it was found that the use of 10% mass/volume in the paste gives the desired opacity and thickness.

The deposition of the carbon layer was found to be viable via doctor blade and can be dried at 110 °C on a hot plate. The resulting cells were infiltrated with perovskite precursor solution, where the optimal infiltration conditions had to be determined. After this the solar cells were measured to determine their efficiency, finding that they perform better than cells fabricated with a commercial low temperature carbon paste.

1. Introducción

La energía ha sido esencial para el desarrollo de la civilización. En los últimos años, la demanda energética mundial ha aumentado, de tal forma que existe la necesidad de hacer una transición del uso de combustibles fósiles a emplear las fuentes de energía renovables. La energía fotovoltaica se está convirtiendo en una alternativa razonable para la producción de electricidad; la cual se obtiene mediante la conversión de la radiación solar en electricidad de corriente continua ^[1,2].

El aumento de los niveles de dióxido de carbono en la atmósfera es uno de los factores que afectan y contribuyen al cambio climático. La energía fotovoltaica es una opción adecuada para el cumplimiento del creciente consumo mundial de energía con un menor impacto en el medio ambiente, considerando además que es renovable, sostenible y comercialmente más viable ^[2-4].

Desde que se reportó una eficiencia de conversión de energía de 3.8% en 2009, se han realizado enormes esfuerzos en el estudio y desarrollo de celdas solares (inorgánico-orgánico) basadas en perovskita de yoduro de plomo híbrido, mediante la investigación de nuevos sistemas de materiales, arquitecturas de dispositivos y técnicas para el depósito de películas; con esto, las eficiencias máximas de conversión de energía han aumentado al 26.1% ^[5].

En el caso de los contraelectrodos tradicionales de las celdas solares de perovskita se fabrican evaporando térmicamente metales como plata y oro en condiciones de alto vacío, lo que dificulta su aplicación práctica y escalamiento. En comparación, los contraelectrodos de carbono ofrecen una alternativa mucho más económica, fácil de procesar y con materiales abundantes, presentando así una perspectiva más alentadora para la comercialización de esta tecnología fotovoltaica ^[5,6].

La eficiencia de las celdas a base de carbono ha aumentado drásticamente del 6.6% al 15.6% en un corto período de tiempo ^[7]. El contraelectrodo se deposita a partir de una pasta que consiste en partículas de carbono y soluciones de polímeros (aglutinantes y solventes), las propiedades de la pasta pueden modificarse ajustando la relación carbono/aglutinante, el tipo de carbono y tamaño de las partículas. No obstante, la mayoría hace uso de aglutinantes poliméricos para la

preparación de electrodos de carbono que requieren una sinterización a alta temperatura ($> 400^{\circ}\text{C}$) para la eliminación del aglutinante, lo que genera altos costos en cuanto a electricidad para su fabricación [7,8].

Entonces existe la necesidad de desarrollar un contraelectrodo basado en carbono mesoporoso (lo cual permite garantizar una óptima transferencia de carga entre la perovskita y el carbono), que presente alta conductividad y que sea procesable a baja temperatura, aunque la dificultad radica en la cantidad de propiedades que deben satisfacerse simultáneamente [5,9]. El alcohol polivinílico es un material atractivo como aglutinante porque cuenta con excelentes propiedades, como solubilidad en agua, alta transmisión óptica y estabilidad térmica, que lo convierten en un compuesto excelente en muchos campos como la electrónica y la mecánica [10,11].

En el presente trabajo, se desarrolla una pasta a base de carbono de baja temperatura ($<150^{\circ}\text{C}$) para su uso en celdas solares de perovskita, haciendo uso del PVA como aglutinante y variando las proporciones entre este y el solvente, de igual forma, se estudian distintas relaciones entre los diferentes componentes de la pasta de carbono con el objetivo de optimizar su formulación y obtener películas de carbono mesoporoso. Posteriormente se realizó una caracterización morfológica por microscopía electrónica de barrido y se midió su conductividad mediante el método de cuatro puntas, finalmente se ensambló una celda solar y se caracterizó fotoeléctricamente obteniendo su curva de corriente voltaje (I-V).

2. Antecedentes

2.1 Celdas solares

2.1.1 Generaciones

La tecnología solar fotovoltaica hace uso de la energía del sol para producir electricidad, y es una de las alternativas más fiables y sostenibles para satisfacer la creciente demanda energética y reducir el calentamiento global ^[1,12]. Este es uno de los campos de energía renovable y amigable con el ambiente que ha tenido un mayor avance ^[1,13], y a su vez, el desarrollo de celdas solares, que son los dispositivos que realizan el trabajo de conversión, ha sido identificado como la vía más prometedora para almacenar y utilizar la energía solar ^[4,14].

El mercado actual de las celdas solares está dominado por el silicio cristalino, con una cuota de mercado superior al 80% ^[13,14]. Sin embargo, estas tienen un costo más alto para la producción de electricidad que aquella basada en combustibles fósiles, lo cual ha impulsado el desarrollo de tecnologías de celdas solares de bajo costo y fabricación simple ^[14].

Actualmente, las celdas solares se pueden clasificar en generaciones, dependiendo de la técnica experimental empleada para su fabricación, pero sobre todo por los materiales usados. La primera generación de fotovoltaicos comprende a celdas solares basadas en silicio cristalino y policristalino. Las propiedades del silicio han sido la principal razón de su supremacía, así como la amplia disponibilidad del material en la naturaleza. Estos módulos fotovoltaicos presentan una mayor estabilidad en el exterior y una mejor eficiencia de conversión de energía. Por otra parte, el costo del material y los procesos de fabricación a alta temperatura comparada con otras tecnologías son sus principales desventajas ^[4].

La segunda generación comprende la energía solar fotovoltaica de película delgada, las cuales son más baratas y por tanto, se utilizan a escala comercial. Se clasifican en dos tecnologías principales: aquellas que contienen silicio en el proceso de fabricación y aquellas que utilizan materiales que no son de silicio como el telururo de cadmio (CdTe) y seleniuro de cobre-indio-galio (CIGS) ^[4].

Los sistemas fotovoltaicos emergentes conforman la tercera generación y consisten en celdas solares orgánicas, inorgánicas de puntos cuánticos, sensibles a colorantes y perovskitas de haluro metálico. Estas han atraído gran atención debido a su bajo costo, facilidad de fabricación y su eficiencia de conversión de energía; sin embargo, se encuentran limitadas principalmente por su estabilidad [1,4].

2.1.2 Celdas solares de perovskita

Las celdas solares de perovskita (CSP) han ganado especial atención debido a su excelente rendimiento fotovoltaico, alcanzando una eficiencia de conversión de energía reportada mayor al 20% (a escala laboratorio), de igual manera presentan un alto coeficiente de absorción y alta movilidad de portadores de carga; convirtiéndolas en un candidato prometedor como tecnología fotovoltaica [1,6].

El término perovskita se refiere a una clase de materiales cuya estructura cristalina es cúbica o tetragonal según la disposición de los átomos, emplean comúnmente la fórmula de composición ABX_3 , las perovskitas contienen dos cationes metálicos (A, B) y oxígeno (X), mientras que las perovskitas híbridas contienen un catión orgánico (A), un catión metálico (B) y un anión haluro (X) [1,12,15].

Este mineral fue descubierto en los Montes Urales en Rusia por Gustav Rose en 1839 y lleva el nombre del mineralogista ruso Lev Perovski (1792-1856). Su utilización en la fabricación de celdas solares ha sido interesante y exitosa en la última década [12]; esto debido a sus propiedades eléctricas y ópticas combinadas con respecto a un alto coeficiente de absorción, propiedades de transporte de carga, longitudes largas de difusión del portador y energía de enlace de excitón extremadamente baja [15].

La estructura de una celda solar de perovskita consiste en una capa de absorción de luz (perovskita) que se encuentra entre una capa de transporte de electrones (ETL, por sus siglas en inglés) y una capa transportadora de huecos (HTL, por sus siglas en inglés) [15]. La generación de electricidad por parte de estas celdas se da al iluminar el sistema con luz solar, la película de perovskita absorbe los fotones con mayor energía que su banda prohibida y se generan pares de electrones/huecos que se transportan a través de la ETL y HTL [1,12].

Esta tecnología emergente tiene un gran potencial para convertirse en una alternativa a los módulos solares convencionales basados en silicio. Aunque esta tecnología ha experimentado un desarrollo sin precedentes en los últimos años, aún existen problemas en su proceso de fabricación, estabilidad y costos (electrodos) [13].

2.1.3 Arquitectura de las celdas solares

Las diferentes arquitecturas propuestas para la operación de una CSP modifican y estudian la ETL, la HTL, la perovskita y los electrodos [16]. El depósito de las capas da como resultado celdas que pueden clasificarse como arquitecturas regulares o n-i-p e invertidas o p-i-n como se muestra en la Figura 1. [1].

Según su estructura, se puede clasificar a las celdas en mesoscópicas y planares. En los dispositivos con estructura mesoscópica, el absorbente está contenido en los poros de la capa mesoporosa; mientras que en la estructura planar, la película de perovskita absorbe la luz y, debido a su naturaleza ambipolar, sirve también como conductor de carga [12,16].

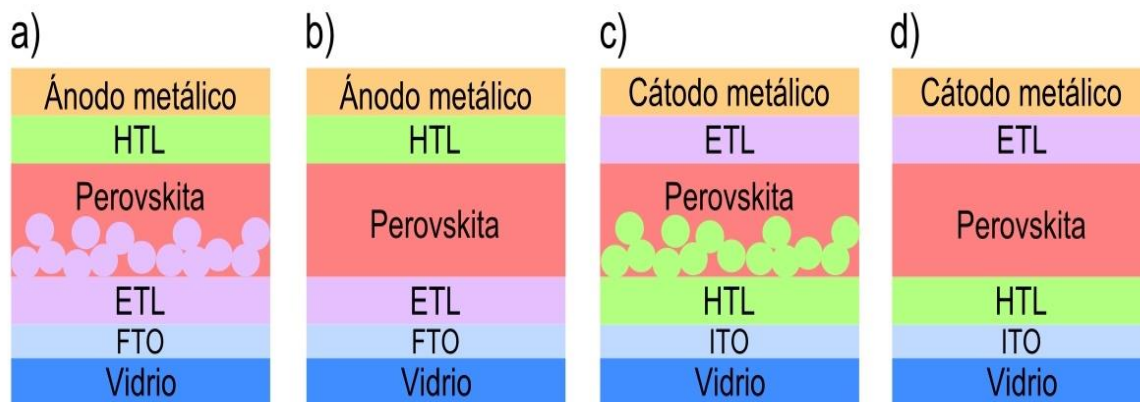


Figura 1. Arquitecturas de las celdas solares de perovskita en diferentes configuraciones a) n-i-p mesoscópica, b) n-i-p plana, c) p-i-n mesoscópica, d) p-i-n plana. Elaboración propia con base en Mahapatra et al [12].

Una celda típica tiene una estructura tipo n-i-p la cual está formada por: electrodo de vidrio cubierto por un óxido conductor | película compacta de TiO_2 | capa mesoporosa para el transporte de electrones | perovskita | capa de transporte de agujeros/contraelectrodo [15,16].

2.1.4 Celdas solares de perovskita basadas en carbono

El contraelectrodo es una parte indispensable en una celda solar y el material empleado podría afectar el rendimiento, la estabilidad y los costos de fabricación del dispositivo. Este debe tener excelente conductividad y función de trabajo adecuada para extraer, recolectar y transferir los portadores de carga eficientemente [15]. Los contraelectrodos tradicionales se han fabricado con metales como oro y plata, típicamente, y su alto costo dificulta principalmente su escalamiento. Por lo que es necesario proponer nuevos materiales o estructuras para el desarrollo de un contraelectrodo de bajo costo y fácil de procesar para una producción a gran escala [6,17].

Tratando de resolver esta problemática, se han buscado materiales alternativos entre los que destacan el aluminio, cobre y materiales carbonáceos; estos últimos son abundantes, económicos y fáciles de procesar, presentando así una perspectiva alentadora para esta tecnología [6,17].

Para resolver problemas como la inestabilidad, complejidad de fabricación y altos costos que enfrentan las CSP típicas, se han introducido las celdas solares de perovskita basadas en carbono mesoporoso, cuya estructura se presenta en la Figura 2. Estas han conseguido una eficiencia récord del 20.04% reportada en 2022 [8,13].

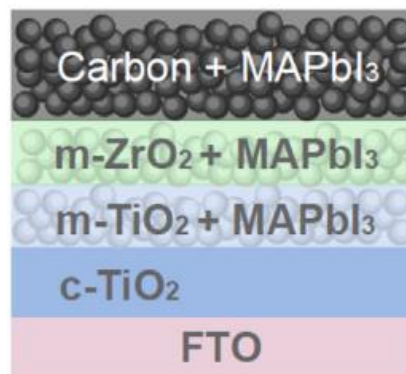


Figura 2. Estructura de celda solar de perovskita basada en carbono mesoporoso. González et al [1].

Los materiales carbonáceos se han utilizado ampliamente para mejorar la estabilidad en las CSP debido a su buena conductividad eléctrica y térmica, alta

resistencia mecánica, buena estabilidad química y su naturaleza altamente hidrofóbica [1]. Por lo general, el carbono tiene una función de trabajo de 5 eV la cual es comparable con la del oro (5.1 eV), y lo convierte en candidato ideal para contraelectrodos alternativos y económicos [15,17].

2.2 Criterios para la formulación de pastas

2.2.1 Carbono

Una pasta de carbono está formulada con uno o más tipos de alótropos de carbono como nanotubos, fibras de carbono, grafeno, carbón activado, carbono mesoporoso y fullerenos. Los materiales carbonáceos más utilizados son el grafito (Gr) y carbono amorfo (CB), estos son abundantes y de bajo costo. El CB juega un papel crucial en la infiltración del precursor de perovskita; afecta la carga del absorbente y eventualmente influye en la eficiencia general de la celda [1,8,18].

Los parámetros para la formulación de la pasta de carbono tendrán un impacto directo en la porosidad y la conductividad del electrodo resultante, entre estos se encuentran el tamaño de partícula, la relación superficie/volumen del Gr y CB, la proporción de materiales de carbono y la elección de aglutinantes [18,19].

El grafito es un material abundante con características superiores como resistencia a altas temperaturas, conductividad eléctrica y térmica alta y gran área superficial. Los efectos del tamaño de Gr utilizado en la pasta se presentan en términos de función de trabajo, homogeneidad, tamaño de poro promedio y resistencia cuadrada, por tanto, todas sus características son vitales para un buen rendimiento del electrodo [20–22].

Cuando los átomos de carbono se unen aleatoriamente se forma el CB que es paracristalino y está conformado por partículas esféricas con tamaño de partícula en la escala de micras. Este material se produce de la combustión incompleta de hidrocarburos. Su conductividad depende en gran medida de la estructura, la separación de las partículas, el grado de agregación de las partículas y el nivel de impurezas en la superficie. Su función principal en la pasta es ajustar su procesabilidad y facilitar la interconexión con el grafito y la perovskita [1,13,22].

2.2.2 Aglutinantes y solventes

Las pastas de carbono se componen de aglutinantes orgánicos, solventes y, en algunos casos aditivos agregados para mejorar su conductividad. El aglutinante conecta las partículas de carbono formando una red continua y es el responsable de dar a la película dureza, resistencia a la humedad y propiedades de adhesión. Los solventes son líquidos volátiles y de baja viscosidad que se utilizan para disolver el aglutinante y/o dispersar los componentes, estos juegan un papel importante en el control de la tasa de evaporación y ajuste de la viscosidad. Una vez que se deposita la película, los solventes se evaporan permitiendo que los componentes se adhieran a la superficie [1,8].

Una gran parte de los materiales de perovskita son térmicamente inestables ($<150^{\circ}\text{C}$); por lo tanto, la capa de carbono debe poder procesarse debajo de esta temperatura en el caso de estructuras donde la infiltración de la perovskita sea posterior al depósito de esta capa. Esto hace que la elección de aglutinantes y solventes sea crucial, ya que estos deben ser compatibles con la perovskita y las capas que se encuentran bajo el carbono; si estos no son totalmente compatibles, pueden provocar daños en la morfología de la perovskita [13,17,23].

Se ha correlacionado el peso molecular de los aglutinantes con su viscosidad, encontrando que afecta fuertemente el comportamiento de su disolución, la dispersión en él de las partículas de carbono y la capacidad de adhesión de la pasta formulada. Por tanto, mientras mayor sea el peso molecular, mayor será la viscosidad y a la vez disminuye la solubilidad de los materiales en el solvente [8,17].

El alcohol polivinílico (PVA) es un polímero sintético semicristalino, inodoro, no tóxico, biodegradable, termoestable, soluble en agua y con naturaleza hidrófila. Posee además buenas propiedades ópticas, gran rigidez dieléctrica y excelente capacidad de almacenamiento de carga, haciendo factible su uso en dispositivos optoelectrónicos y electroquímicos [10,24,25].

Las propiedades físicas y químicas del PVA pueden variar según el porcentaje de hidrólisis y su peso molecular. El efecto de aumentar la masa molecular aumenta la resistencia a la tracción, la cristalinidad, la viscosidad y la adhesión, mientras que la

flexibilidad disminuye. Demuestra características superiores como barrera contra el oxígeno; sin embargo, debe protegerse de la humedad para evitar su degradación [10,25].

Debido a su bajo costo y fácil procesamiento, se están aplicando polímeros conductores en celdas solares; entre sus ventajas se encuentran un menor tiempo de recuperación de la energía y el uso de procesos de fabricación a baja temperatura, por otra parte, sus inconvenientes son una baja eficiencia y rápida degradación [24].

2.2.3 Temperaturas de procesamiento

Los electrodos de carbono se pueden preparar a través de dos rutas principales: curado a alta ($>150^{\circ}\text{C}$) y baja temperatura ($<150^{\circ}\text{C}$). Una capa de carbono convencional requiere alta temperatura de procesamiento para quemar los aglutinantes orgánicos y solventes en ella; esto significa que en su arquitectura (Figura 1a) la solución precursora de perovskita, solo se puede agregar al finalizar. Por otro lado, en las celdas basadas en carbono de baja temperatura el electrodo se fabrica a temperaturas por debajo de la degradación irreversible de la perovskita, lo que permite el depósito de la perovskita previo al electrodo [13].

Entre las ventajas del procesamiento a baja temperatura se tienen: la capacidad de integrar fácilmente una capa plana selectiva de agujeros, la posibilidad de implementar técnicas avanzadas de cristalización y pasivación, compatibilidad con sustratos flexibles y tiempo de procesamiento más corto. La temperatura de secado tiene también un impacto significativo en la resistencia eléctrica de la capa, debido a que esta disminuye exponencialmente con el aumento de la temperatura [13,20].

2.2.4 Compatibilidad química

La compatibilidad química de los componentes de la pasta de carbono con las otras capas de la celda es fundamental para su aplicación. Se deben considerar diferentes factores, en caso de aglutinantes y solventes estos no deben ser perjudiciales para la perovskita, no deben reaccionar con las partículas de carbono

y deben ser compuestos que contengan oxígeno para suprimir la recombinación inducida por el defecto en la interfase perovskita/carbono [8].

Partículas de carbono bien distribuidas en la capa son esenciales para producir una superficie uniforme, lo cual puede mejorar drásticamente el contacto interfacial de perovskita/carbono. Por lo tanto, el tamaño de partícula, la porosidad de los materiales de carbono, la conductividad y el espesor de la capa deben ajustarse para producir un rendimiento óptimo. Un mal contacto entre la perovskita y el electrodo también puede provocar una mayor migración de aniones hacia la interfase, lo que aumenta la histéresis [8,13].

2.3 Técnicas de depósito

2.3.1 "Doctor blade"

El recubrimiento con cuchilla (o doctor blade) es una técnica común utilizada en las industrias de recubrimiento de papel y plástico; en el laboratorio se suele utilizar para depositar películas para membranas y otras aplicaciones. En esta, una

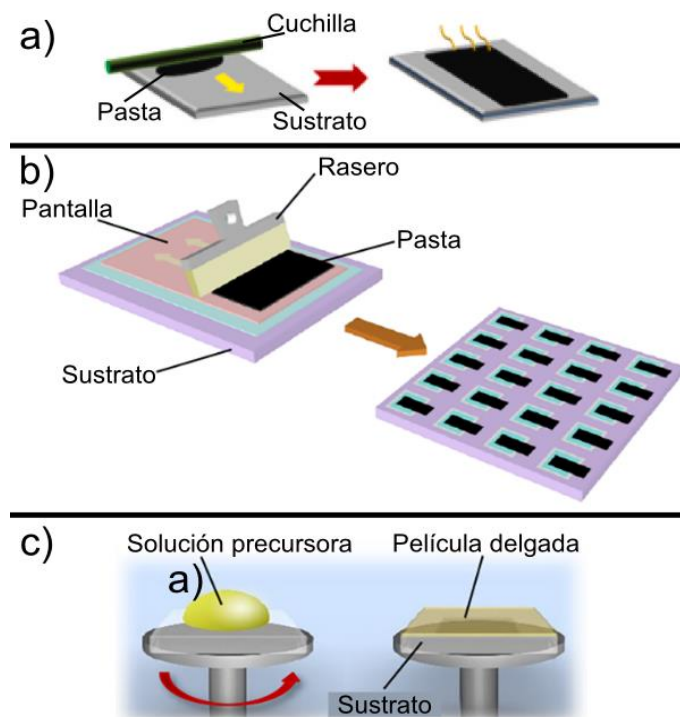


Figura 3. Técnicas de depósito, donde a) doctor blade, b) serigrafía y c) spin coating. Rong et al [27].

solución o pasta se deja caer sobre un sustrato y luego se esparce pasando una cuchilla por el sustrato a una altura fija como se muestra en la Figura 3a [13,26].

Sus ventajas incluyen un bajo costo de fabricación, facilidad de operación, control del espesor de la película, la capacidad de controlar la tensión total variando la geometría de la hoja y es adecuada para la fabricación a gran escala de películas. Los inconvenientes de esta técnica incluyen el daño potencial causado por el rayado de la cuchilla a las capas anteriores, de igual manera, la velocidad, altura de la cuchilla y presión aplicadas juegan un papel fundamental en el depósito, ocasionando esto que la técnica pueda no ser reproducible [8,13,26].

2.3.2 Serigrafía

La serigrafía es una técnica de depósito de películas ampliamente utilizada, hace uso de una malla (pantalla) para transferir pasta a un sustrato plano y se basa en el movimiento de un rasero a través de la pantalla, la presión que este ejerce empuja la pasta a través del área de apertura, que toca el sustrato solo en las ubicaciones correspondientes a esta área. A medida que el rasero se mueve hacia la parte trasera de la malla, la tensión tira de la malla para separarla del sustrato, dejando la pasta en la superficie del sustrato, el procedimiento se demuestra en la Figura 3b [13,27].

El área de apertura de la pantalla define el tamaño y la forma de la película, y el espesor de esta depende de las propiedades de la malla como la tensión, la composición y concentración de las pastas y los parámetros técnicos del procedimiento de serigrafía. Este método es adecuado para la producción rollo a rollo en gran escala y es una técnica de bajo costo de producción [8,27].

2.3.3 “Spin coating”

Es una técnica de depósito de películas delgadas sobre sustratos planos. El equipo, llamado “spin coater”, cuenta con una cámara en la que se usa vacío para mantener el sustrato en su lugar. La solución se distribuye sobre la superficie del sustrato y este se hace girar a alta velocidad, haciendo que la solución se extienda uniformemente por la acción del giro sobre la superficie del sustrato y de como

resultado una superficie relativamente plana, el proceso se ilustra en la Figura 3c. Los solventes del precursor suelen ser volátiles y se eliminan durante el proceso de rotación [27,28].

Cuanto mayor sea la velocidad de giro, más delgada será la película depositada; su espesor también depende de la viscosidad, tensión superficial, la composición y concentración de la solución. Debido a que la mayor parte del precursor se desprende del sustrato a medida que rota, la relación de utilización de solución por rotación es extremadamente baja, lo que lo hace factible únicamente a escala de laboratorio; además que este proceso no es sencillo de adaptar en sustratos de área grande [27,29].

2.4 Técnicas de caracterización

2.4.1 Curvas I-V

La principal característica de una celda solar es la curva I-V, se hace uso de esta para clasificar la potencia máxima, la corriente de cortocircuito, el voltaje de circuito abierto y la eficiencia de una celda. Los parámetros característicos por medir son [16,30]:

- Corriente de cortocircuito (I_{sc}): corriente máxima de la celda que ocurre a voltaje cero, depende de la intensidad y el espectro de la luz incidente, la absorción de la luz y la eficiencia de recolección de los portadores [16].
- Voltaje de circuito abierto (V_{oc}): voltaje con flujo de corriente cero, disminuye con la temperatura, depende de la alineación de los niveles de Fermi y la velocidad de recombinación [16].
- Potencia máxima (P_{MP}): es el producto de la corriente y el voltaje en el punto P_{MP} [16].
- Factor de llenado (FF): corresponde al área del rectángulo sombreado en la Figura 2 y es la medida de la calidad de la celda, debe ser lo más cercano posible a la unidad. Una celda solar con eficiencia suficiente, en general, tiene FF entre 0.7 y 0.85. Se puede calcular de acuerdo con la Ecuación 1 [16,30].

$$FF = \frac{P_{MP}}{V_{OC} \cdot I_{SC}} = \frac{V_{MP} \cdot I_{MP}}{V_{OC} \cdot I_{SC}} \quad \text{Ec. 1}$$

- Eficiencia (η): se usa más para calificar y comparar el rendimiento fotovoltaico de las celdas y se define como la fracción de potencia incidente que se convierte en electricidad. Esta se calcula haciendo uso de la Ecuación 2 [16,31]:

$$\eta = \frac{P_{MP}}{P_{in}} = \frac{V_{OC} \cdot I_{SC} \cdot FF}{P_{in}} \quad \text{Ec. 2}$$

La forma de la curva I-V se presenta en la Figura 4, sin embargo, en la práctica difiere en cierta medida de la característica ideal, debido a resistencias en la celda. Al diseñar una celda solar, se debe considerar que estos parámetros sean los óptimos [16,30].

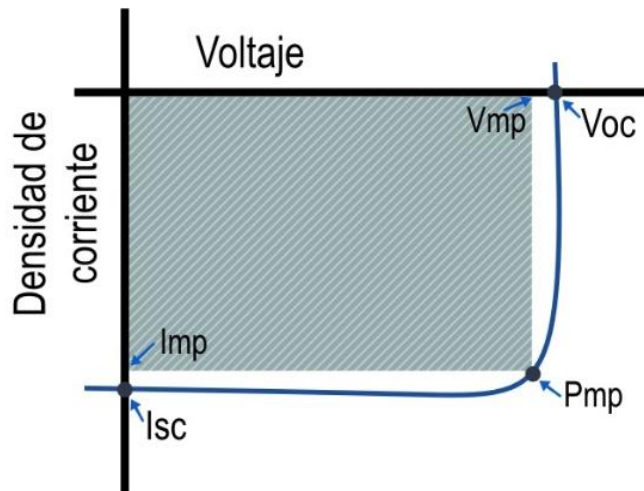


Figura 4. Gráfica de las características I-V de una celda solar. Elaboración propia con base en Morales-Acevedo [30].

2.4.2 Microscopía electrónica de barrido

La técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) es una herramienta de caracterización que permite la observación y el análisis de materiales orgánicos e inorgánicos en una escala micrométrica a nanométrica, se utiliza habitualmente para estudiar la topografía de la superficie de los materiales [32,33].

Hace uso de un haz de electrones de alta energía enfocado para escanear la muestra. Debido a la interacción del electrón con la superficie de la muestra, varios tipos de señales pueden salir de la superficie, como electrones secundarios,

electrones de retrodispersión, rayos X característicos y otros fotones de varias energías, el esquema de funcionamiento se presenta en la Figura 5a. A través del escaneado de la superficie se producen imágenes de la morfología del material, aunque este es su uso principal, tiene una amplia gama de aplicaciones en otros microanálisis [31,33,34].

2.4.3 Método de cuatro puntas

Uno de los métodos más comunes para medir la conductividad eléctrica es el de cuatro puntas (conocido también como método de Kelvin), se realiza utilizando cuatro sondas afiladas dispuestas a lo largo de una línea recta e igualmente espaciadas entre sí. Se inyecta una corriente conocida entre las dos sondas externas y simultáneamente el voltaje producido se mide con las dos sondas internas como se observa en la Figura 5b [35,36].

Este método es el más adecuado para la medición de capas gruesas y de baja resistividad, su principal limitación para mediciones de película delgada es que la corriente debe estar confinada dentro de la capa. La resistividad promedio de la capa se puede calcular directamente multiplicando la resistencia de la lámina, la cual es una medida de la resistencia lateral a través de un cuadrado del material, y su espesor, el cual debe conocerse con precisión [36].

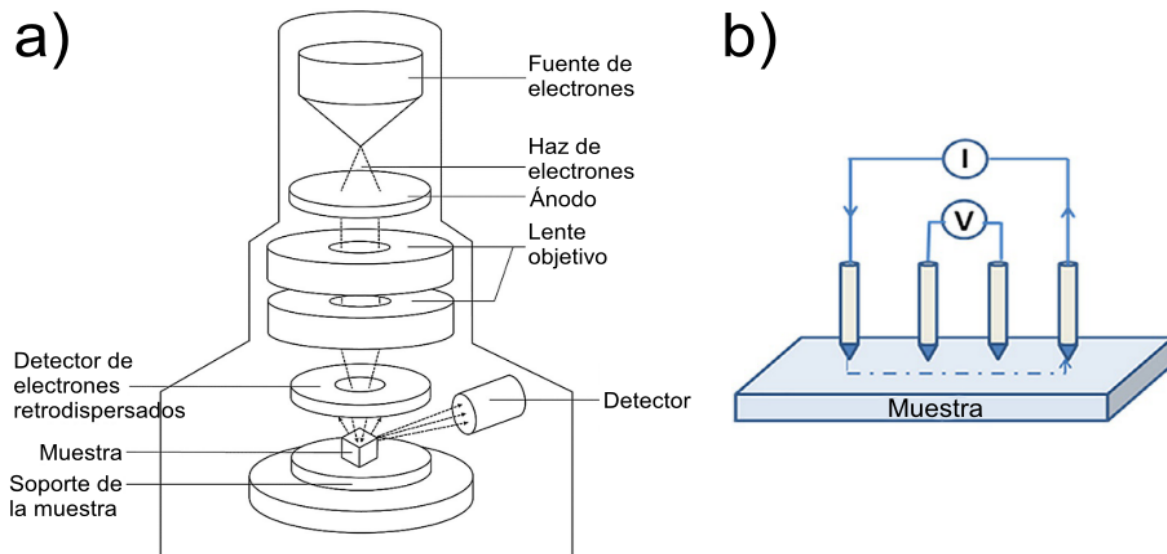


Figura 5. Diagrama esquemático del funcionamiento de a) SEM, b) cuatro puntas. Campbell et al [50], Sadhukhan et al [31].

3. Objetivos

3.1 Objetivo general

Formular una pasta de baja temperatura basada en carbono mesoporoso para su aplicación en celdas solares de perovskita.

3.2 Objetivos específicos

- Desarrollar el procedimiento para la disolución adecuada del PVA.
- Encontrar la formulación adecuada de la pasta a partir de la relación de los componentes (PVA/etanol/CB/Gr).
- Evaluar la pasta obtenida en celdas solares de perovskita del tipo n-i-p mesoscópica.
- Examinar distintas variables para el depósito de la capa de carbono y la correcta infiltración de la perovskita con la pasta de baja temperatura.

4. Materiales y métodos

4.1 Reactivos

- Carbono amorfo conductor, tamaño de partícula 30 nm, marca Nanografi Nano Technology.
- Grafito, tamaño de partícula 5-10 μm , pureza 99.9%, marca Nanografi Nano Technology.
- Alcohol polivinílico (PVA), peso molecular 85,000-124,000, pureza 99%, marca Sigma-Aldrich.
- Agua desionizada.
- Etanol, pureza 99.5%, marca Sigma-Aldrich.
- Titanio (IV)-bis(acetilacetonato) diisopropóxido, 75% peso en isopropanol, marca Aldrich.
- 2-propanol (isopropanol) anhidro, pureza 99.5%, marca Sigma-Aldrich.
- Pasta de TiO_2 30 NR-D marca GreatCell Solar.
- Terpeneol, anhidro, mezcla de isómeros, marca Aldrich.
- Pasta de ZrO_2 Zr-Nanoxide ZT/SP marca Solaronix.
- Yoduro de metilamonio (MAI), pureza 99.9%, marca Greatcell Solar Materials.
- 5-AVAI, marca Greatcell Solar Materials.
- Yoduro de plomo (II) (PbI_2), pureza 99%, marca Aldrich.
- γ -valerolactona (GVL), pureza 99%, marca Aldrich.
- Metanol, pureza 99.9%, marca Sigma-Aldrich.
- Pasta de carbono Elcocarb B-L/SP, marca Solaronix.
- Solución precursora de perovskita, marca Solaronix.

4.2 Equipos

- Procesador ultrasónico marca Sonics, modelo VCX 750.
- Serigrafía semiautomática marca ATMA, modelo AT-25PA.
- Mufla de rampas, marca Thermo Scientific.
- Parrilla de agitación y calentamiento marca Corning.
- Spin coater marca Laurell Technology, modelo WS-650HZB-23NPPB.

- Potenciostato marca Metrohm, modelo Autolab PGSTAT302N. Acoplado con una lámpara de Xe.
- Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo marca JEOL, modelo JSM-7600F. Acoplado con detector modelo X-Max Oxford Instruments para análisis EDS.
- Cuatro puntas, equipo “*homemade*” armado en el CINVESTAV.

4.3 Dispersiones

Se pesó 1 mg de CB, 1 mg de PVA y se diluyó en 1 mL de agua, etanol y mezclas conteniendo el 30, 50 y 70% del solvente; luego se dispersó usando baño ultrasónico (50-60 Hz) por 30 minutos y se dejó reposar por 1 semana con el fin de evaluar la estabilidad de los componentes en solución.

4.4 Preparación de la pasta de carbono

Para la pasta de carbono se pesan Gr y CB en un porcentaje de 70/30 respectivamente y se muelen con mortero y pistilo. Al estar integrados se agrega etanol suficiente hasta formar una pasta, posteriormente se agrega la solución de PVA y se muele por 30 minutos, agregando en ese tiempo el etanol restante para conseguir una relación de 65/35 solvente/aglutinante.

Finalizado este proceso, la pasta se transfiere a un vaso de precipitado y se pasa por el procesador ultrasónico por 15 minutos con el fin de dispersar completamente los componentes, los parámetros utilizados son amplitud del 40% y pulso de 0.2 s.

Por último se guarda la pasta de carbono en un vial de vidrio cerrado. El procedimiento de preparación se puede observar en la Figura 6.

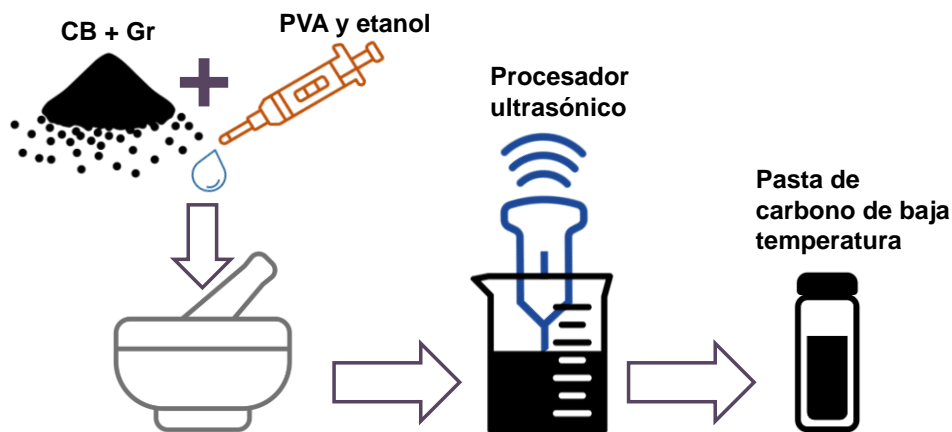


Figura 6. Procedimiento para la preparación de pasta de carbono de baja temperatura.

4.5 Fabricación

4.5.1 Limpieza

Las CSP se fabricaron sobre sustratos con dimensiones 2.5 cm x 2.5 cm con un depósito de un óxido transparente conductor (TCO) en este caso, óxido de estaño dopado con flúor (FTO-Tec 15); se realizó un grabado lineal con láser a 7 mm, esto con la finalidad de evitar cortocircuito. Los sustratos se sometieron a un proceso de limpieza y acondicionamiento que consistió inicialmente en: lavado con jabón (Alconox al 2% en agua desionizada), enjuague con agua desionizada, etanol e isopropanol usando baño de ultrasonido (15 minutos entre cada lavado).

Posteriormente se limpiaron con plasma de ozono (Ossila L2002A3) por 1 minuto y finalmente se sometieron a un tratamiento térmico a 450 °C durante 30 minutos haciendo uso de una mufla de rampas (proceso de activación).

4.5.2 Capa compacta

Se realizó el depósito de una película de TiO₂ amorfo (capa compacta) mediante la técnica de spray pirólisis. Inicialmente se preparó una solución usando titanio (IV)-bis(acetilacetonato) diisopropóxido (precursor) diluido al 10% en peso en alcohol isopropílico. Los sustratos fueron colocados sobre una parrilla de calentamiento y gradualmente se elevó su temperatura a 400 °C, la solución fue rociada usando un aerógrafo y se depositaron 30 capas con un intervalo de 20 segundos entre capa. Finalmente el depósito se dejó secar a 500 °C por 30 minutos, obteniendo una capa con un espesor aproximado de 40 nm.

4.5.3 Capas mesoporosas

Se depositaron las capas mesoporosas de TiO_2 (GreatCell Solar 30 NR-D) y ZrO_2 (Solaronix Zr-Nanoxide ZT/SP), mediante la técnica de serigrafía; la pasta de TiO_2 se diluyó 1:1 en peso con terpineol. La capa de TiO_2 se sometió a un tratamiento térmico en parrilla de calentamiento a $120\text{ }^\circ\text{C}$ por 30 minutos, posteriormente se realizó un tratamiento térmico en mufla a $550\text{ }^\circ\text{C}$ por 30 minutos. En cuanto a la pasta de ZrO_2 , se imprimieron dos capas con el fin de alcanzar el espesor necesario de $2\text{ }\mu\text{m}$, y con un secado intermedio en una parrilla eléctrica a $120\text{ }^\circ\text{C}$ y al finalizar, se le aplicó un tratamiento térmico en mufla a $400\text{ }^\circ\text{C}$, por 30 minutos cada uno.

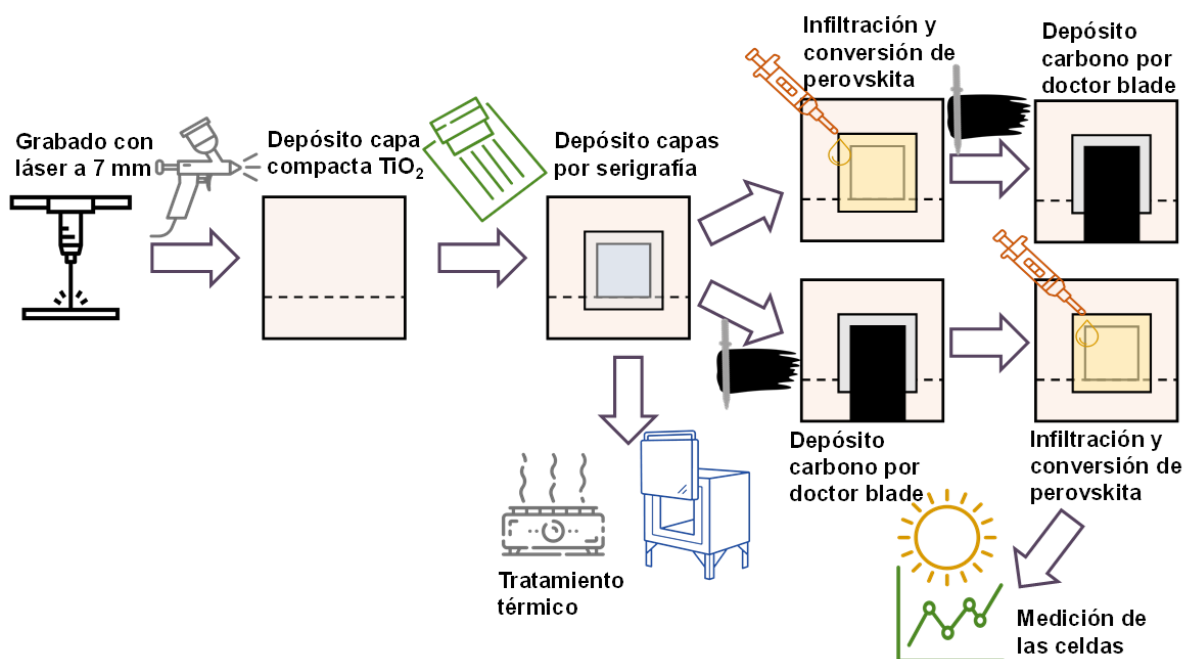


Figura 7. Metodología para el proceso de armado e infiltración de celdas de perovskita basadas en carbono mesoporoso.

En cuanto a la capa de carbono, se realizaron dos procedimientos dependiendo:

1. Del orden de depósito
2. Del método de infiltración de solución de perovskita.

Se infiltraron $25\text{ }\mu\text{L}$ de solución precursora de perovskita ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ (1.1 M), PbI_2 (1.1 M) y 5-AVAI (0.033 M) diluidos en γ -valerolactona y metanol) después, se sometió a tratamiento térmico a $55\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas en parrilla eléctrica, posteriormente se depositó una capa de carbono mediante la técnica doctor blade. Finalmente se

sometió a 110 °C por 30 minutos en parrilla de calentamiento. En cuanto al método de infiltración de solución de perovskita, primero se deposita una capa de carbono, se seca haciendo uso de parrilla de calentamiento y se infiltra la solución manteniendo las condiciones de temperatura y tiempo mencionadas anteriormente. Se realizaron distintas pruebas para el proceso de infiltración y conversión de la perovskita, haciendo uso de la técnica de “spin coating” (y una solución precursora de perovskita comercial, además de la preparada en laboratorio). El procedimiento general empleado para el armado e infiltración de las CSP se presenta en la Figura 7.

4.6 Caracterización de las celdas

Para realizar una caracterización fotoeléctrica, se aplica pintura de plata en los bordes de la celda terminada. Las curvas I-V sirven para conocer parámetros importantes de la celda solar así como la eficiencia de conversión. Se realizaron las medidas haciendo uso de un simulador solar, calibrado previamente a 1 sol (1000 W/m²). Se usó con una máscara de 0.49 cm² para delimitar el área de medición.

La morfología superficial de las diferentes capas de materiales que conforman una celda solar fue analizada por SEM, la composición elemental de los materiales presentes se analizó por espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS), así como la infiltración realizada y se midió la resistencia y conductividad de las capas de carbono mesoporoso por el método de cuatro puntas.

5. Resultados y discusión

5.1 Formulación de la pasta

5.1.1 Elección del solvente

Aslam et al. (2018) menciona que dentro de las propiedades químicas del PVA se encuentra su solubilidad en agua, ligera solubilidad en etanol e insolubilidad en solventes orgánicos como hidrocarburos alifáticos y aromáticos, ésteres y cetonas. Por tanto, se seleccionaron al agua y etanol para la preparación de la pasta.

Con el fin de conocer la proporción adecuada para la dispersión de los componentes carbonáceos, se realizaron pruebas de dispersión con CB y PVA usando los solventes mencionados anteriormente. Se aprecian en la Figura 8 las dispersiones efectuadas en mezclas de los solventes y su estabilidad a lo largo de 48 horas.

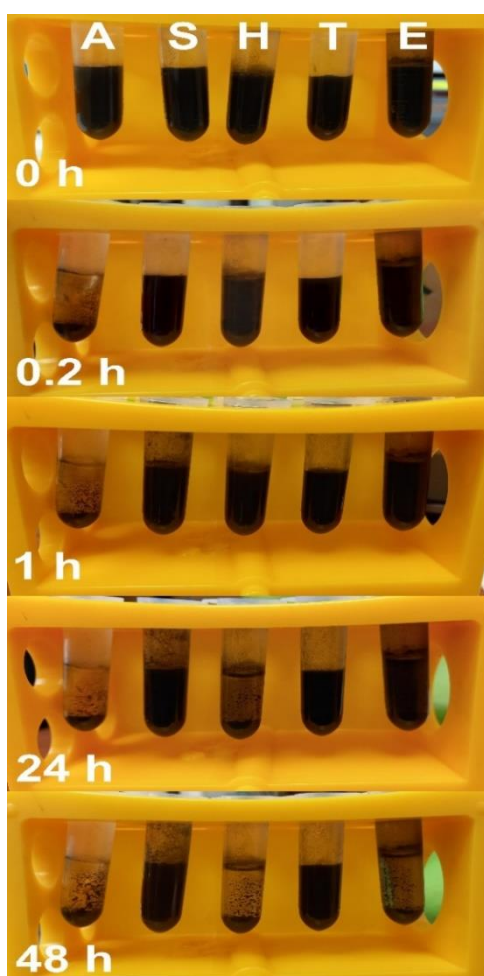


Figura 8. Dispersiones de CB y PVA en agua y etanol a lo largo de 48 h. Donde A: 100% agua, S: 70/30 agua/etanol, H: 50/50 agua/etanol, T: 30/70 agua/etanol y E: 100% etanol.

De la Figura 8 se observa que las proporciones de 70/30 y 30/70 son las que presentaron una mejor estabilidad. Tomando en cuenta este resultado se seleccionó la muestra (T) con mayor proporción de etanol. La dispersión con mayor cantidad de agua, no sería viable para la formulación de la pasta, debido a que no le proporcionaría la viscosidad y tensión superficial necesarias para una buena adhesión de la capa. De igual manera, se observa que no se logra una buena dispersión, mediante ultrasonido, del CB en la mezcla de agua/etanol al 50%; de tal forma que la muestra (S) mostrará el mismo comportamiento (sedimento de material) aunque se someta a un mayor tiempo.

5.1.2 Método de preparación

Una vez seleccionado el solvente y proporción adecuados, se procedió a la fabricación de la pasta. El rotavapor, es un equipo ampliamente utilizado para la preparación de pastas de TiO₂ y carbono, ambos de alta temperatura, que incluyen generalmente en sus componentes terpineol, etil celulosa y etanol. Este permite una evaporación controlada de etanol hasta llegar a la viscosidad de la pasta deseada. En este trabajo se formuló una pasta de baja temperatura, es decir, los componentes tienen puntos de ebullición menores o iguales a 100 °C.

El uso de mortero y pistilo en combinación con molino de bolas para generar una pasta homogénea es un método comúnmente utilizado para pastas de baja temperatura [7,23]. La primera prueba se efectuó sin hacer una solución previa de PVA con el fin de saber si la técnica dispersaría todos los componentes, lo cual no sucedió a lo largo de 6 horas; en la segunda prueba se utilizó la solución al 4%, sin embargo, el PVA se solidificó y de igual manera, que ocurrió separación entre este y los componentes carbonáceos.

Se sustituyó entonces el molino de bolas por una punta de ultrasonido con el fin de asegurar la dispersión completa de los componentes de la pasta. Este equipo permite reducir las partículas en una solución para que estén uniformemente distribuidas, se usa como homogeneizador para mejorar la uniformidad y la estabilidad de las partículas [37]. Al hacer uso únicamente de este método se obtuvo

una pasta con consistencia líquida, lo cual no es óptimo para el depósito de la capa de carbono de las celdas.

Para la preparación de la pasta se decidió combinar todos los componentes primero con molienda por mortero y pistilo y posteriormente pasar la pasta por procesador ultrasónico con el fin de darle homogeneidad y asegurar la dispersión. La aplicación de estos procedimientos permitió también obtener las condiciones óptimas para la pasta de carbono de baja temperatura.

5.1.3 Proporción solvente/aglutinante

La metodología para la preparación de la pasta de carbono consistió inicialmente con el ajuste de la cantidad de solvente y aglutinante necesaria para obtener las condiciones ideales para formular la pasta de carbono de baja temperatura. Una etapa especialmente importante, es el control de la cantidad de solvente; que está directamente relacionada con la viscosidad de la pasta ^[8], mientras que la resistencia eléctrica depende de la cantidad de aglutinante agregado ^[23].

Se realizaron pruebas con proporciones del 50% al 70% en volumen total de etanol, con intervalos del 10%; la pasta con un 50/50 de etanol y PVA respectivamente, tuvo una consistencia líquida y no presentó adherencia sobre la superficie del vidrio. La pasta con la relación 60/40 mostró de nuevo consistencia líquida pero con una mejor adherencia; mientras que la relación 70/30 comenzó a presentar grumos en la pasta y aglomeración del PVA.

Por tanto, se tomó un punto intermedio en la relación ideal del solvente/aglutinante, siendo esta del 65/35 v/v, la relación que permite obtener una pasta con una viscosidad ideal para su depósito como capa de carbono y presentando a la vez la mejor adherencia en sustratos de vidrio; de igual manera, no se observó separación entre solvente, aglutinante y materiales carbonáceos. El tener una cantidad mayor al 40% en peso de aglutinante provoca que las partículas de los materiales carbonáceos se dispersen en el medio líquido, así como la separación de las fases sólido-líquido y consecuentemente puede generarse una pérdida del contacto entre los componentes ^[8]; por tanto, la relación seleccionada cumple con esta condición

y exhibe las mejores características para su aplicación como contraelectrodo para las celdas.

5.1.4 Proporción carbono amorfo/grafito

La proporción de CB y Gr con respecto al volumen final de pasta, es fundamental para el funcionamiento y optimización de la pasta de carbono, se tomaron en cuenta el tamaño de la hojuela de grafito y la relación entre ambos para el peso total de materiales carbonáceos. Se observó que el tamaño de las hojuelas de grafito desempeña un papel significativo en la conductividad de la capa de carbono, mientras más grandes sean estas, tendrá una menor resistencia y por tanto una mejor conductividad; influye también en la porosidad de la capa, lo cual afecta la infiltración de la perovskita [13,19].

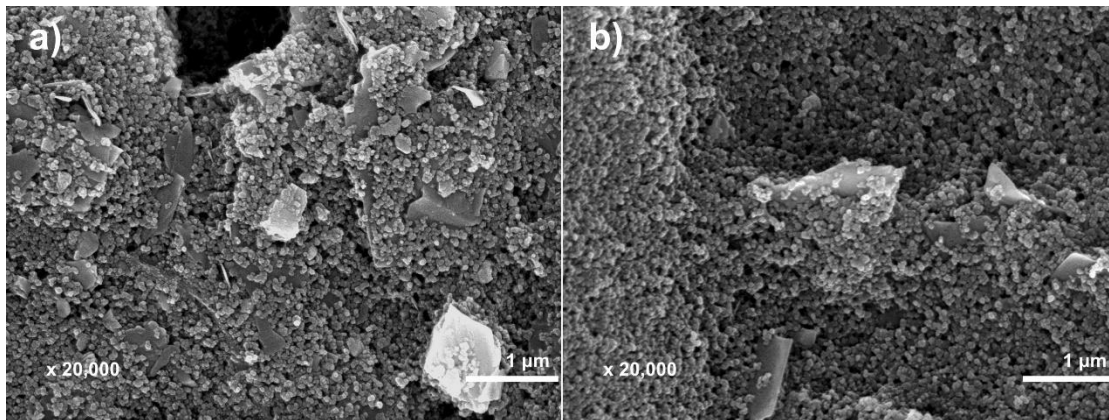


Figura 9. Micrográficas de superficie de pastas con a) grafito 1 µm y b) grafito 5-10 µm.

Como se observa en la Figura 9, se probaron grafitos con tamaño de hojuela de 1 µm y de 5-10 µm, la Figura 9b muestra que el CB está mejor distribuido en el grafito y es posible observar una mejor porosidad, esto demuestra y confirma que a mayor tamaño de hojuela de Gr se presenta una mayor porosidad. Meroni et al. (2021) encontraron que un tamaño óptimo es de 9 µm para la capa de carbono, por tanto en este trabajo se decidió utilizar el grafito de tamaño de hojuela de 5-10 µm.

La conductividad eléctrica de las capas depositadas depende de la proporción entre CB y Gr en la formulación de la pasta, también de la uniformidad y cristalinidad de la perovskita que se infiltra, lo cual afecta eventualmente al desempeño fotovoltaico de la celda [38]. Se encontró que idealmente la mejor proporción es a una mayor cantidad de Gr con respecto al CB; haciendo uso de un porcentaje de CB entre el

25-35%. Yue et al ^[6] obtuvieron eficiencias del 7% y 6%, respectivamente, de igual manera, Wang et al ^[38] reportaron eficiencias similares con 20-30%, mientras que Bogachuk et al ^[13] afirmaron que el uso de la proporción 70/30 otorgó los mejores resultados, confirmando con esto que es adecuado el uso de esta última relación de Gr y CB para la formulación de la pasta de baja temperatura.

La cantidad total de materiales carbonáceos presentes en la pasta se estudió en proporciones del 5, 10 y 15% masa/volumen (m/v), para el 5% se encontró una pasta con consistencia líquida que no presenta la opacidad suficiente para su uso como contraelectrodo como puede verse en la Figura 10a, mientras que con el 10% se tiene una pasta opaca y de viscosidad ideal como se muestra en la Figura 10b. Finalmente en la Figura 10c se distingue que para el 15% la cantidad de material absorbe completamente el solvente y no es posible formular una pasta con la consistencia resultante. Se toma por tanto, la proporción del 10% m/v que brinda las mejores condiciones.

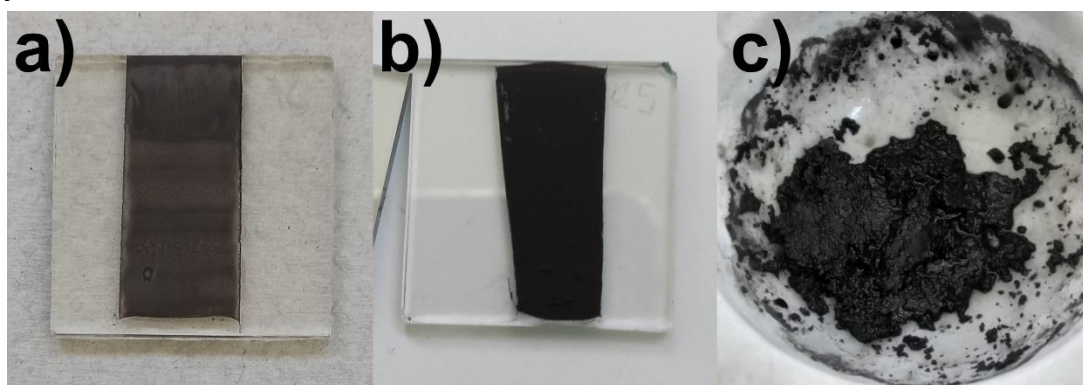


Figura 10. Fotografías mostrando la apariencia de 3 pastas con contenido de carbono en porcentaje masa/volumen de a) 5%, b) 10% y c) 15%.

5.2 Celdas

5.2.1 Depósito de la capa de carbono

La serigrafía, doctor blade y la transferencia por prensa son las técnicas más utilizadas para la fabricación de contraelectrodos de carbono para celdas solares de perovskita de última generación ^[8]. Es imprescindible seleccionar una técnica adecuada para el depósito debido a la importancia de esta capa para el rendimiento general del dispositivo fotovoltaico.

Por medio de la serigrafía es posible controlar la porosidad del contraelectrodo, lo cual es fundamental para la celda ^[8]; por consiguiente, se utilizó un equipo de serigrafía semiautomático para el depósito de las capas de TiO₂ y ZrO₂, sin embargo, para la capa de carbono de baja temperatura no fue posible hacer uso de esta técnica.

Como se puede ver en la Figura 11a, al imprimir la pasta de carbono por serigrafía se obtiene una capa no uniforme y con huecos, presentando estas imperfecciones aun aplicando dos o tres capas. Por otra parte, debido a la naturaleza del PVA, la pasta se comienza a secar a temperatura ambiente, esto ocasiona que la pantalla usada para la impresión se obstruya. Como se observa en la Figura 11b, de esta forma, esta queda manchada y evita un depósito óptimo de la capa de carbono.



Figura 11. Fotografías de los depósitos de la pasta de carbono obtenidos por serigrafía, donde a) impresión sobre sustrato de vidrio y b) pantalla posterior a la impresión.

Se procedió entonces a la aplicación de la pasta por doctor blade, esta técnica tiene múltiples ventajas como una composición homogénea de la película y un fácil control del espesor de esta ^[39]. Con ayuda de una pipeta Pasteur de vidrio se logró realizar el depósito de la pasta, obteniendo así una capa uniforme que no presenta las imperfecciones encontradas con la serigrafía como se aprecia en la Figura 10b, confirmando así que esta es la técnica óptima para esta pasta, además de ser más simple a escala laboratorio.

5.2.2 Espesor de la capa de carbono

El espesor de la capa de carbono es un parámetro fundamental, ya que contribuye al rendimiento general de la celda al permitir la infiltración de la solución de perovskita hasta la capa mesoporosa de TiO_2 [26,40]. Una capa muy gruesa puede dificultar la infiltración y afectar negativamente al rendimiento, mientras que una demasiado delgada será mejor penetrada pero sufrirá de bajo factor de llenado debido a la falta de conductividad, por lo que es importante optimizar su espesor [40,41].

Usando la técnica de doctor blade para el depósito, es posible controlar el espesor y la uniformidad de la capa empleando cinta adhesiva en los bordes del sustrato de vidrio dejando descubierta el área de interés para depositar la capa de carbono [42].

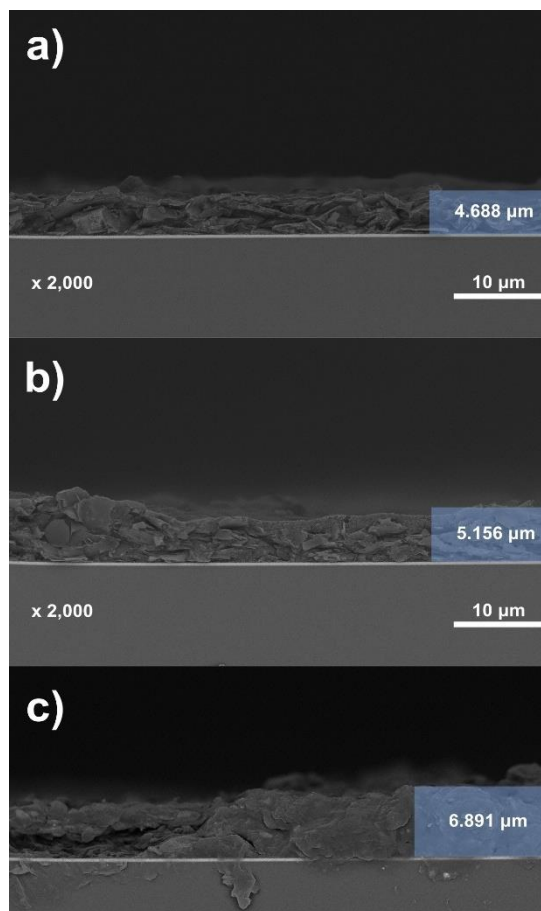


Figura 12. Espesor de la capa de carbono haciendo uso de cinta a) térmica tipo Kapton, b) Scotch transparente y c) mágica invisible 3M Scotch.

Empleando tres tipos de cinta adhesiva se realizaron pruebas para determinar cuál brinda el espesor y uniformidad óptimos, siendo estas la cinta térmica tipo Kapton, cinta Scotch transparente 550 y cinta mágica invisible 3M Scotch 810.

En la Figura 12 se pueden ver las mediciones realizadas por SEM para el espesor obtenido del uso de una capa de tres tipos de cinta adhesiva, en la Figura 12a se aprecia que la cinta Kapton brinda el menor espesor pero la mejor uniformidad, mientras que en la Figura 12b y c para los otros tipos de cinta exhiben problemas en cuanto a homogeneidad de la capa y específicamente para el caso de la cinta mágica se observan grietas en el lado izquierdo de la Figura 12c. Se decidió entonces hacer uso de la cinta térmica tipo Kapton como mascarilla para el depósito de la capa de carbono como se aprecia en la Figura 13.

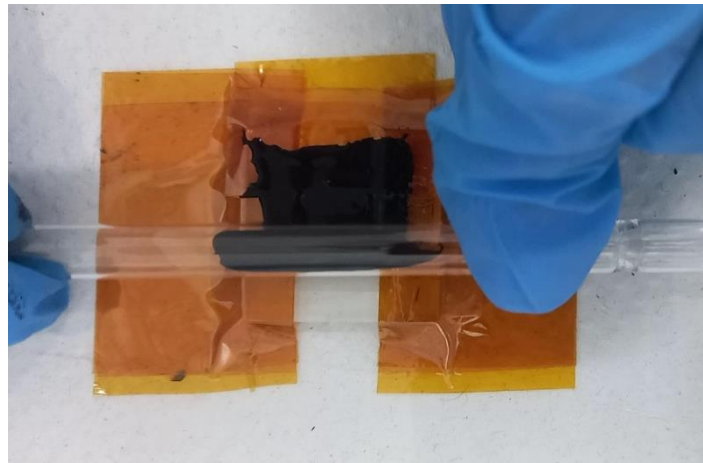


Figura 13. Fotografía que muestra el uso de cinta Kapton para el depósito por doctor blade de la capa de carbono.

Con un mayor número de capas de cinta se obtiene un aumento lineal en el espesor de la película, siendo esto básico para la técnica empleada, donde aumenta el espesor con el número de recubrimientos aplicados ^[42]. En la Figura 14 se aprecia este incremento con respecto a la cantidad de capas utilizadas de cinta térmica tipo Kapton, obteniendo para 3 capas de cinta apiladas un espesor óptimo de 8.1 μm lo cual concuerda con espesores conseguidos por Meroni et al ^[19] de 8 μm y por Zhang et al ^[41] de 9 μm para asegurar un buen funcionamiento de la celda.

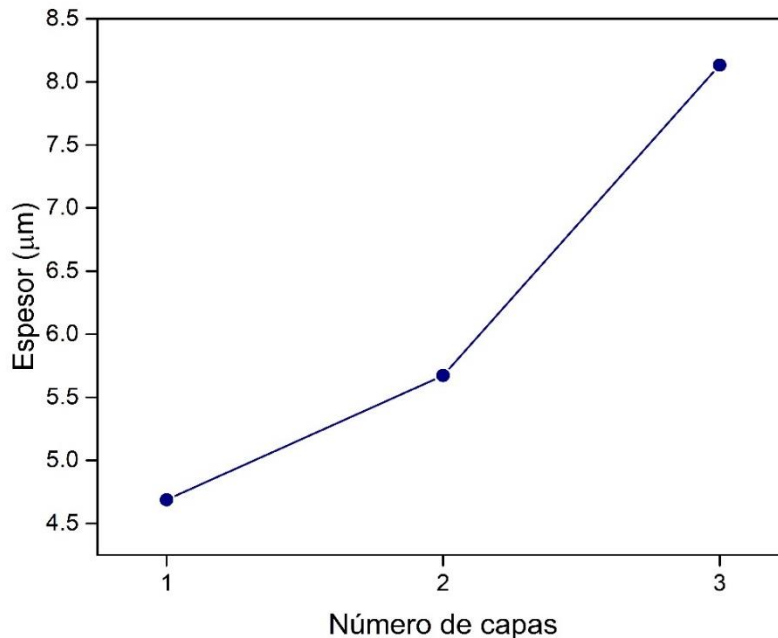


Figura 14. Número de capas de carbono aplicadas vs. espesor de la película.

5.2.3 Conductividad y resistividad de la pasta de carbono

La conductividad de la capa de carbono es un parámetro clave ya que afecta directamente la resistencia en serie del dispositivo, una baja conductividad conduce a una pérdida de factor de llenado y corriente de cortocircuito [43]. Debido a la naturaleza de la pasta de carbono compuesta por CB y Gr que influye en los defectos de grietas, el espesor de la película es un factor importante para lograr una alta conductividad [5].

Tabla 1. Medidas de conductividad y resistividad para la pasta de carbono de baja temperatura.

Capas	Espesor (µm)	Resistividad ($\times 10^{-5} \Omega m$)	Resistencia de hoja (Ω/\square)	Conductividad (S/cm)
1	4.6	6.1	13.3	163
2	5.6	7.2	12.9	139
3	8.1	9.2	11.3	109

En la Tabla 1 se muestran los valores de resistividad obtenidos por medio de la técnica de cuatro puntas para los distintos espesores estudiados de la capa de carbono, observando que este valor aumenta conforme más capas se tienen; otro parámetro significativo es la resistencia de hoja, esta cuantifica la capacidad de la

carga eléctrica para viajar a lo largo de la película y es la relación de la resistividad entre el espesor ^[44].

De la columna de resistencia de hoja en la Tabla 1, es notorio que esta disminuye conforme aumentan el número y espesor de las capas, concordando esto con lo encontrado por Duan et al ^[45], que este valor disminuye con el incremento de espesor de la capa de carbono.

La conductividad es inversamente proporcional a la resistividad y por tanto, se espera que sea menor conforme aumenta el espesor de las capas, debiéndose esta disminución a la inhibición de la movilidad de los portadores ^[46], en este caso se cumple que la muestra con mayor cantidad de capas es aquella que presenta un menor valor de conductividad. Concuerdan estos resultados con los obtenidos por Fang et al ^[46], que presentan un comportamiento similar en la reducción de conductividad dependiente del espesor para películas que contienen grafito.

Un valor alto de conductividad como se tiene en este caso, mayor a 100 S/cm es óptimo para el buen funcionamiento de la celda, debido a la relación entre conductividad, espesor y funcionalidad de la capa de carbono ^[40]. Estos tres parámetros confirman que el uso de tres capas de pasta de carbono es ideal para la obtención de resultados óptimos.

5.2.4 Pruebas para infiltración de solución precursora de perovskita

El depósito de una película delgada de perovskita de alta calidad es una básico para lograr una mayor eficiencia de conversión de energía ^[12]. Por lo tanto, se realizaron pruebas variando ciertos factores como son la capa en la cual se deposita, el uso de spin coating y el tipo de solución precursora, todo esto con el fin de mejorar la calidad de la perovskita infiltrada.

Para celdas con carbono de alta temperatura de procesamiento (400-500 °C) la solución precursora de perovskita únicamente se puede depositar después del secado, mientras que en las celdas basadas en carbono de baja temperatura no se sobrepasan los 150 °C (que es la temperatura de degradación de la perovskita) y esto permite se pueda depositar previo al contraelectrodo ^[13].

Se efectuaron pruebas de infiltración de solución precursora de perovskita sobre la capa de carbono y sobre la capa aislante de ZrO_2 con posterior depósito del carbono, para estas celdas se hizo uso de spin coating en el proceso de infiltración. Los resultados obtenidos para la mejor celda de cada prueba se presentan en la Tabla 2, mientras que las curvas I-V (a 1 sol) y micrografías SEM se exhiben en la Figura 15.

Tabla 2. Parámetros de las celdas con infiltración sobre carbono vs. infiltración sobre ZrO_2 .

Celda	Capa infiltrada	I_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	Eficiencia (%)
L12	Carbono	0.134	0.738	0.34	0.03
L16	ZrO_2	1.221	1.002	0.28	0.35

De la Tabla 2 se observa que la celda infiltrada desde la capa de ZrO_2 presenta mejores valores de I_{sc} , V_{oc} y eficiencia general de la celda, comprobando que para esta pasta de baja temperatura es mejor este tipo de depósito; la mayor diferencia se da en el caso de la corriente, la cual es 9 veces mayor para la celda L16. El único parámetro donde es superior la infiltración sobre carbono es en el factor de llenado, lo cual se observa también en la Figura 15a, ya que la gráfica de la celda L12 presenta una forma más ideal; el valor menor en la celda L16 se puede deber a un contacto deficiente en la interfase carbono/perovskita y al valor de I_{sc} [47].

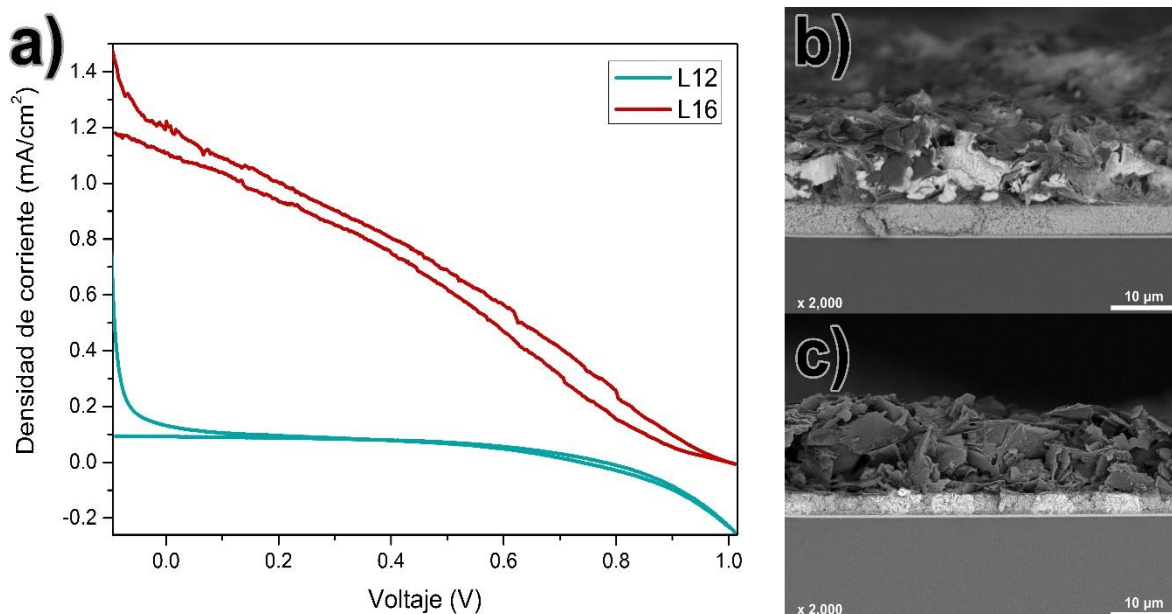


Figura 15. Resultados de infiltración sobre carbono vs. infiltración sobre ZrO_2 , donde a) curva I-V, b) micrografía celda L12 y c) micrografía celda L16.

La Figura 15b muestra que para la celda infiltrada sobre el carbono la solución de perovskita, que se observa de tono blanco y brillante en la imagen, no se infiltró completamente hasta las primeras capas lo cual explica los bajos resultados obtenidos en cuanto a corriente y eficiencia. A pesar de contar la capa de carbono con un espesor optimizado, ya que este afecta significativamente la infiltración ^[41], probablemente la porosidad del material no permitió que haya una vía ideal para la solución.

En la Figura 15c se observa que para la celda infiltrada en la capa de ZrO₂ la perovskita atraviesa esta capa y la de TiO₂, dando lugar a un correcto funcionamiento del dispositivo y por consiguiente mejores resultados. De igual manera se nota que al depositar sobre la capa aislante no hay una gran cantidad de perovskita en la capa de carbono y por tanto no hay esa interacción en la interfase entre ambas que es necesaria para un valor alto de factor de llenado.

Posteriormente se probó una solución precursora de perovskita comercial en comparación con la solución preparada en el laboratorio, en la Tabla 3 se presentan los resultados obtenidos para la infiltración sobre la capa de carbono de estas celdas. Se realizó la infiltración sobre el carbono debido al uso recomendado por el proveedor de la solución comercial ^[48] y para tener igualdad de condiciones se depositó de igual manera la solución de laboratorio.

Tabla 3. Parámetros de las celdas infiltradas con solución comercial vs. solución de laboratorio.

Celda	Solución	I_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	Eficiencia (%)
L28	Comercial	0.067	0.708	0.54	0.03
L30	Laboratorio	0.091	0.647	0.42	0.02

Se aprecia en la Tabla 3 que decaen los valores de corriente, mientras que los de factor de llenado aumentan y la eficiencia se mantiene constante con la obtenida para infiltración sobre carbono. Los resultados obtenidos son muy similares para ambas soluciones y esto se hace evidente en la Figura 16a dónde se distingue que las curvas I-V de ambas celdas se encuentran superpuestas, mostrando ligeramente mayor corriente la celda L30.

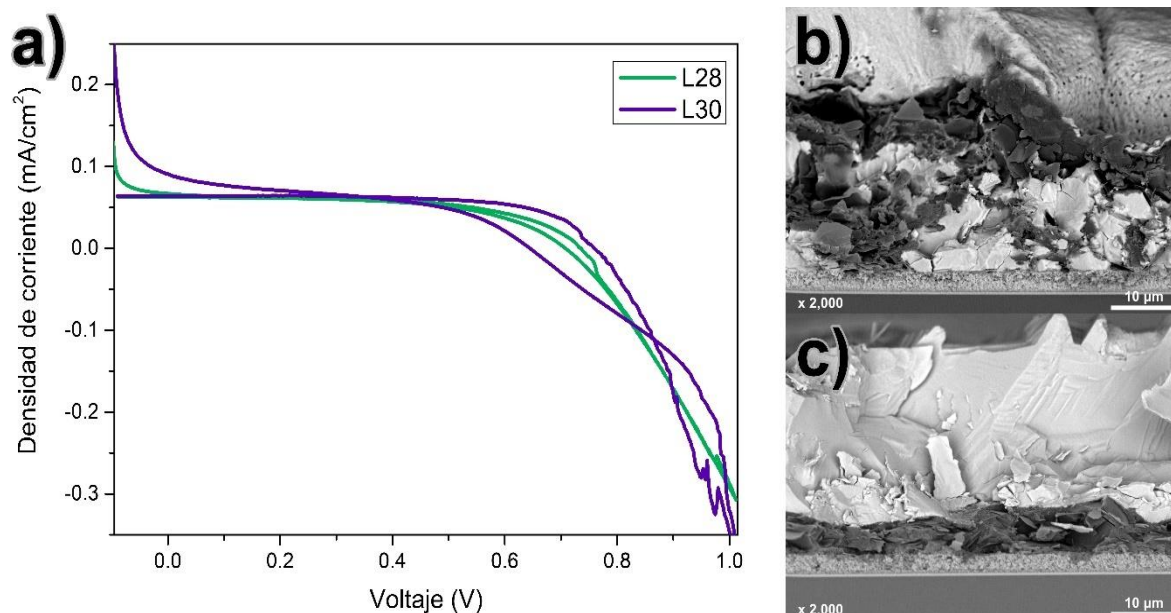


Figura 16. Resultados de infiltración con solución comercial vs. solución de laboratorio, donde a) curva I-V, b) micrografía celda L28 y c) micrografía celda L30.

En la Figura 16b se observa que la solución comercial tiene una infiltración ligeramente mejor ya que avanzó más a lo largo de las capas que la solución de laboratorio, sin embargo, en la Figura 16c se nota que la perovskita se propagó más a lo largo de la capa de carbono lo cual provee una mejor interfase entre ambas y generó un mayor factor de llenado en estas celdas. Al no haber una diferencia significativa en los resultados obtenidos se decidió que la solución utilizada no es un factor decisivo para la pasta de carbono de baja temperatura.

Habiendo analizado las condiciones anteriores, se prosiguió a examinar si es necesario el uso de “spin coating” a 1500 rpm para el depósito de la solución de perovskita sobre la capa de ZrO_2 , esta técnica ayuda a que la solución se extienda de manera uniforme sobre la superficie de la capa por la acción del giro del sustrato

[28]. Los resultados se muestran en la Tabla 4, observándose que no hay una gran desigualdad entre las eficiencias para el uso o no del “spin coating”. La mayor diferencia se da en el valor del voltaje, sin embargo, este depende de la calidad de la capa aislante [40] por lo que no es un factor decisivo para descartar el uso de esta técnica de infiltración.

Tabla 4. Parámetros de las celdas haciendo uso de “spin coating” para infiltrar vs. sin “spin coating”.

Celda	Condición	I_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	Eficiencia (%)
L33	Sin spin	0.515	0.728	0.33	0.12
L39	Con spin	0.824	0.474	0.28	0.11

La Figura 17a enseña las curvas I-V para estas celdas, se puede apreciar que al tener un menor valor de V_{oc} esto afecta directamente el FF y por tanto a la forma general de la gráfica, a pesar de eso, el I_{sc} de la celda L39 es mayor que el obtenido sin spin. En la Figura 17b se observa que la solución se distribuyó de mejor manera a lo largo de las capas, provocando un mayor FF y eficiencia general. Por otra parte, en la Figura 17c se nota que la perovskita tiene una buena distribución a lo largo de la capa de ZrO_2 , esto gracias al uso de “spin coating”; sin embargo, no hay contacto con la capa de carbono disminuyendo así el FF.

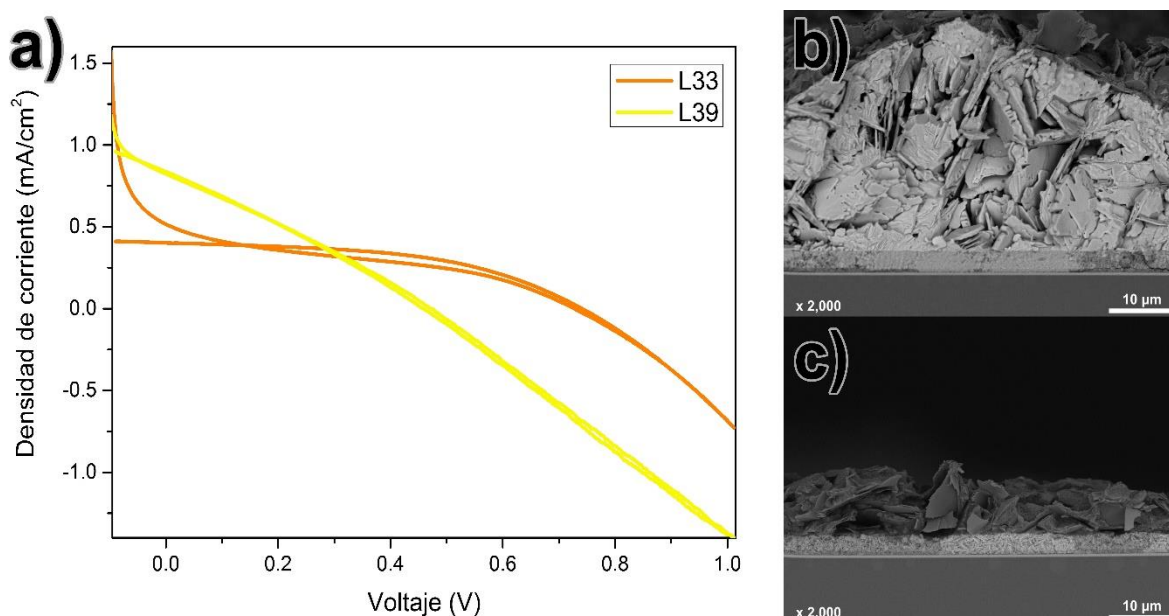


Figura 17. Resultados de infiltración haciendo uso de “spin coating” vs. sin “spin coating”, donde a) curva I-V, b) micrografía celda L33 y c) micrografía celda L39.

Se encontró que el uso de “spin coating” no genera un cambio significativo en la calidad de la película de perovskita, por lo cual su uso no es obligatorio y dependerá de la situación y el tipo de celda a emplear. En este caso al haber obtenido la mejor celda (L16) empleando “spin” para el depósito, y notando que no hay una gran diferencia entre los valores de eficiencia se decidió mantener su aplicación en el procedimiento.

Dentro de las pruebas realizadas, se probó el uso de temperatura de 35 °C previo al spin ya que esta puede ayudar a que la solución de perovskita tenga una mejor distribución a lo largo de las capas. Otra condición probada fue hacer el depósito de la perovskita una vez depositado el carbono pero infiltrando sobre una esquina de la capa de ZrO_2 que sobresale. Los resultados obtenidos para ambas pruebas se presentan en la Tabla 5, dónde se observa que no generaron mejoras en los parámetros ya obtenidos anteriormente por lo cual se considera no son influyentes.

Tabla 5. Parámetros de las celdas para distintas condiciones de infiltración.

Celda	Condición	I_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	Eficiencia (%)
L41	Temperatura	0.461	0.891	0.21	0.09
L46	Infiltración en esquina	0.311	0.628	0.34	0.07

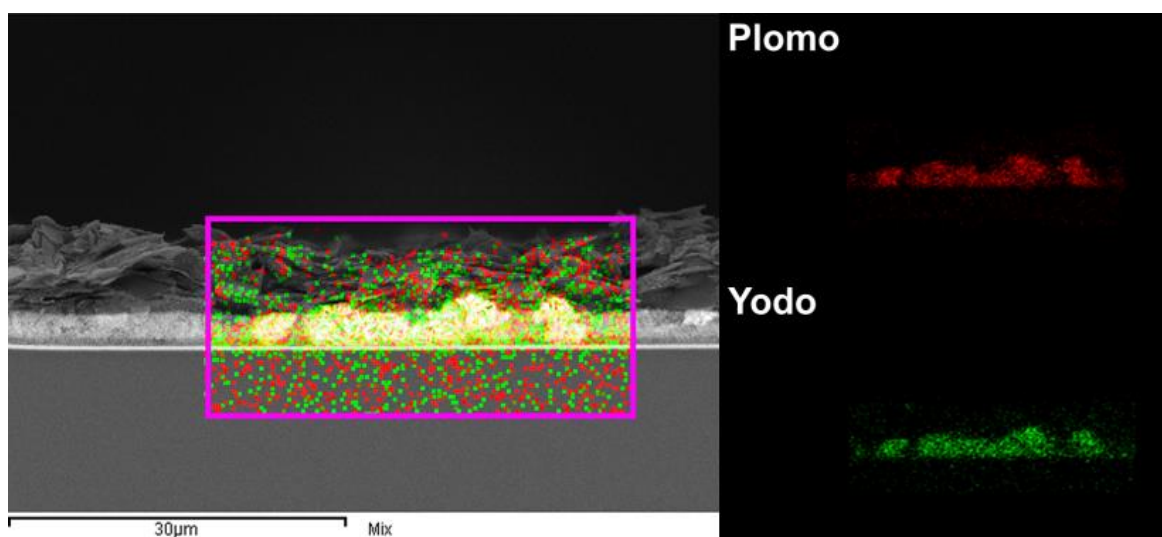


Figura 18. Análisis por EDS de celda infiltrada con condiciones optimizadas.

Al ser esta pasta de baja temperatura a base de PVA una formulación nueva no se conocen sus condiciones de infiltración, razón por la cual se hicieron todas las pruebas mencionadas con el fin de hallar en qué condiciones se obtiene una mejor infiltración y con ello los mejores resultados posibles para las celdas. Se debe aclarar que las condiciones probadas no son las únicas que influyen en la infiltración, pero sí son de las más importantes, se tienen otras como la temperatura y tiempo de cristalización que ya están optimizadas para los equipos con que se cuenta en el laboratorio.

En la Figura 18 es posible identificar por EDS que al infiltrar la solución de perovskita con las condiciones encontradas (depósito en la capa de ZrO_2 y uso de “spin”), los elementos principales de la perovskita que son el plomo y yodo, están presentes en todas las capas de la celda, probando así que estas condiciones son las ideales.

5.2.5 Comparación con pasta comercial de baja temperatura

Con las condiciones de infiltración aplicadas para la pasta de carbono de baja temperatura basada en PVA, se procedió a probar una pasta comercial con el fin de comparar el funcionamiento de ambas y ver si la formulada en el laboratorio se asemeja. En la Figura 19 se observan las eficiencias obtenidas para 11 celdas con cada pasta, siendo evidente que se obtuvieron valores mayores para la pasta de PVA, siendo la mejor eficiencia del 0.12%. En comparación con la comercial Elcocarb B-L/SP, se tuvieron eficiencias máximas del 0.08%.

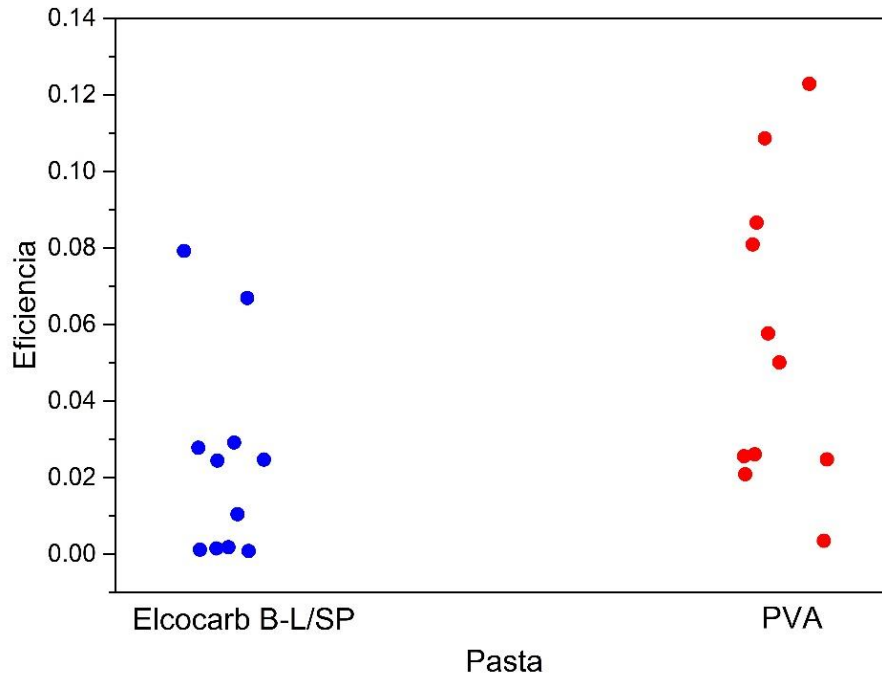


Figura 19. Eficiencias obtenidas para pasta de baja temperatura de carbono basada en PVA vs. pasta comercial.

Las bajas eficiencias de la pasta comercial pueden ser resultado de la capa de carbono cuyo espesor fue de $52.969 \mu\text{m}$ a pesar de haber sido depositada de la misma manera que la pasta de PVA. Como se observa en la Figura 20a se obtuvo una capa uniforme gracias al uso de la cinta térmica tipo Kapton, esto concordando con lo encontrado para la pasta de PVA, a pesar de ello, generó un espesor mucho mayor lo cual se puede deber a los componentes químicos de esta pasta y sus propiedades reológicas.

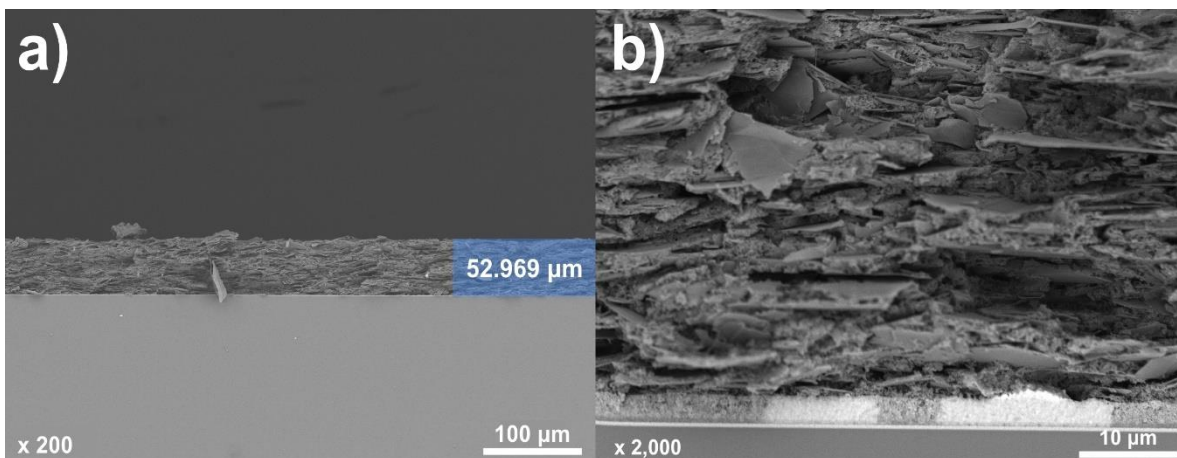


Figura 20. Micrografías de pasta comercial de baja temperatura, donde a) espesor de la capa y b) celda infiltrada.

De la Figura 20b se aprecia que al haber infiltrado desde la capa de ZrO_2 se tiene presencia de perovskita distribuida a lo largo de las capas inferiores y ligeramente en la de carbono, sin embargo, por el espesor de esta no se logra tener una mayor porción cubierta por la solución. Todo esto afecta los parámetros de la celda provocando una eficiencia del 0.08%, FF de 0.17 y valores de corriente y voltaje similares a las celdas con pasta de PVA, recordando que estos dos últimos no dependen de la capa de carbono, por lo que no se ven perjudicados.

Al no poder conocer con anterioridad los requisitos para esta pasta se obtuvieron los resultados mencionados para las celdas. Es necesario optimizar el depósito de la pasta comercial, pero se considera que lo encontrado es representativo de su funcionamiento y por tanto es posible decir que la pasta de carbono de baja temperatura basada en PVA presenta mejores valores para los parámetros representativos de una celda solar.

5.2.6 Estabilidad

La estabilidad de las celdas solares de perovskita es susceptible a factores externos e internos, enfocando este trabajo a factores externos como estrés térmico, exposición prolongada a la luz, alta humedad, entre otras [8]. Siendo en particular, la exposición a la humedad el principal factor para la degradación de estas celdas [49]. La pasta de carbono de baja temperatura contiene cierta cantidad de agua, la cual proviene de la disolución del PVA. De esta forma, se realizó un seguimiento para observar el comportamiento durante 24 horas, con el fin de ver la degradación gradual de la perovskita.

A pesar de aplicar un proceso de secado de $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ a la capa de carbono, se observó degradación en la película de perovskita, principalmente en las celdas infiltradas desde la capa de ZrO_2 , como se muestra en la Figura 21, para las celdas L33 y L39. Se pueden observar indicios de degradación (indicado por el color amarillo presente) en la muestra L39.

En celdas infiltradas desde la capa de carbono, como son las muestras L28 y L30 en la Figura 21, se percibe degradación en menor grado pasadas las 24 horas, sin embargo, puede indicar que después de 48 horas el grado de degradación es mayor

(color blanco en las celdas). En todas las celdas fabricadas se hizo presente una degradación al poco tiempo de que la perovskita entra en contacto con la pasta de carbono, lo cual indica que el agua presente, aunque sea en mínima cantidad, es perjudicial para estas celdas.

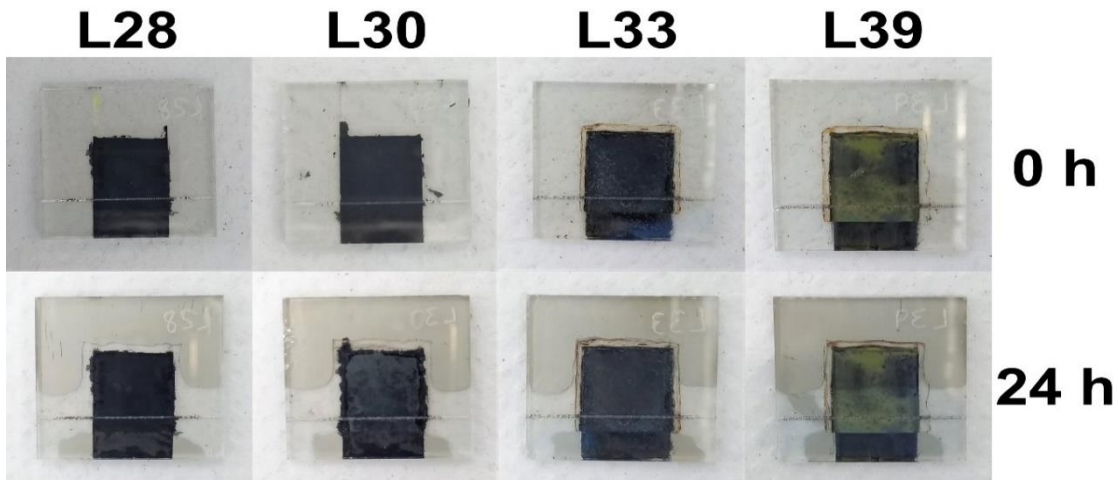


Figura 21. Fotografías de las celdas solares de perovskita presentando el grado de degradación pasadas 24 horas.

Los parámetros característicos de la celda también se ven afectados por este fenómeno, como se muestra en la Figura 22, la corriente disminuye considerablemente al igual que el FF, lo cual es notorio por la forma lineal de la gráfica a las 24 horas. La eficiencia pasó del 0.11% al inicio a 0.05% en la segunda medición, posterior a este tiempo las celdas no mostraron medidas, indicando esto

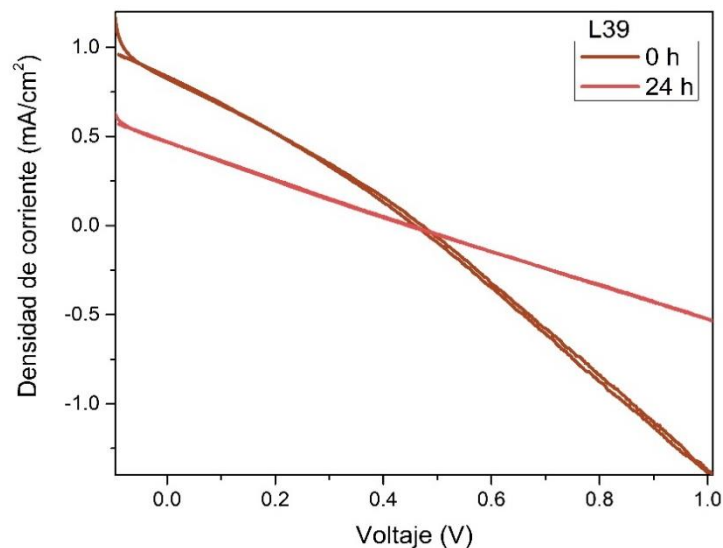


Figura 22. Curva I-V de una celda para ver la estabilidad a un tiempo 0 y a 24 horas.

la completa degradación de la perovskita al no poder funcionar la celda correctamente.

6. Conclusiones

El PVA se aplicó como aglutinante en una pasta de carbono de baja temperatura, y se encontraron las condiciones para su correcta disolución. Posteriormente se obtuvo una formulación de la pasta de CB/Gr/PVA, de igual manera, se optimizaron las proporciones tanto de los componentes carbonáceos como de aglutinante y solvente presentes en la pasta.

Para aplicar la pasta formulada en la fabricación de celdas solares de perovskita fue necesario encontrar previamente algunas condiciones, entre las que destacan: el método de depósito, el espesor de la capa de carbono así como el método y características necesarias para una adecuada infiltración de la solución de perovskita.

Se obtuvo una CSP basada en carbono mesoporoso con eficiencia de 0.35%, FF de 0.28, I_{sc} de 1.221 mA/cm² y V_{oc} de 1.002 V. Comparando los resultados obtenidos de la caracterización fotoeléctrica (curva I-V), para la pasta formulada respecto a una pasta comercial de carbono de baja temperatura (Solaronix), se observaron mejores eficiencias en la pasta formulada con PVA.

Sin embargo, la estabilidad de las celdas fabricadas se vio afectada por la presencia de agua en la pasta, posiblemente proveniente de la solución de PVA. A pesar de aplicar un tratamiento térmico a una temperatura superior al punto de ebullición del agua (100 °C), las celdas solares fabricadas presentaban degradación de la perovskita en 24 horas, lo cual se traducía en la disminución de los parámetros característicos medidos para las celdas (curva I-V).

Se formuló una pasta de carbono de baja temperatura haciendo uso de un polímero conductor (PVA), considerando que esta es una nueva formulación, fue necesario encontrar las condiciones óptimas de depósito e infiltración para su aplicación en celdas solares de perovskita basadas en carbono mesoporoso. Los valores

obtenidos, aunque menores a lo esperado, indican que es necesario optimizar más la pasta y sus características.

7. Perspectivas

Estudiar con mayor profundidad las características de la pasta obtenida, haciendo pruebas reológicas, también es necesario conocer la porosidad superficial empleando la técnica BET, y una mayor caracterización de las celdas solares resultantes.

Para continuar haciendo uso del PVA en una pasta de carbono de baja temperatura es necesario cambiar su disolvente para evitar el uso de agua lo menos posible y con eso eliminar los problemas de degradación presentes en la perovskita.

Buscar alternativas de polímeros conductores que sean compatibles y no requieran solventes dañinos para la perovskita, con el fin de formular distintas pastas de baja temperatura y compararlas.

8. Bibliografía

- [1] L. M. González, D. Ramirez, F. Jaramillo, *Journal of Energy Chemistry* **2022**, *68*, 222–246.
- [2] Z. Ku, Y. Rong, M. Xu, T. Liu, H. Han, *Sci Rep* **2013**, *3*, DOI 10.1038/srep03132.
- [3] N. Kant, P. Singh, *Mater Today Proc* **2022**, *56*, 3460–3470.
- [4] N. Kumari, S. Kumar Singh, S. Kumar, *Mater Today Proc* **2022**, *66*, 3522–3528.
- [5] P. Jiang, T. W. Jones, N. W. Duffy, K. F. Anderson, R. Bennett, M. Grigore, P. Marvig, Y. Xiong, T. Liu, Y. Sheng, L. Hong, X. Hou, M. Duan, Y. Hu, Y. Rong, G. J. Wilson, H. Han, *Carbon N Y* **2018**, *129*, 830–836.
- [6] G. Yue, D. Chen, P. Wang, J. Zhang, Z. Hu, Y. Zhu, *Electrochim Acta* **2016**, *218*, 84–90.
- [7] R. Dileep, G. Kesavan, V. Reddy, M. K. Rajbhar, S. Shanmugasundaram, E. Ramasamy, G. Veerappan, *Solar Energy* **2019**, *187*, 261–268.
- [8] Y. Yu, M. T. Hoang, Y. Yang, H. Wang, *Carbon N Y* **2023**, *205*, 270–293.
- [9] J. Baker, K. Hooper, S. Meroni, A. Pockett, J. McGettrick, Z. Wei, R. Escalante, G. Oskam, M. Carnie, T. Watson, *J Mater Chem A Mater* **2017**, *5*, 18643–18650.
- [10] M. Aslam, M. A. Kalyar, Z. A. Raza, *Polym Eng Sci* **2018**, *58*, 2119–2132.
- [11] N. Theophile, H. K. Jeong, *Chem Phys Lett* **2017**, *669*, 125–129.
- [12] A. Mahapatra, S. Kumar, P. Kumar, B. Pradhan, *Mater Today Chem* **2022**, *23*, 100686.
- [13] D. Bogachuk, S. Zouhair, K. Wojciechowski, B. Yang, V. Babu, L. Wagner, B. Xu, J. Lim, S. Mastroianni, H. Pettersson, A. Hagfeldt, A. Hinsch, *Energy Environ Sci* **2020**, *13*, 3880–3916.
- [14] K. Moore, W. Wei, *Nano Materials Science* **2021**, *3*, 276–290.
- [15] L. Liang, Y. Cai, X. Li, M. K. Nazeeruddin, P. Gao, *Nano Energy* **2018**, *52*, 211–238.
- [16] A. Zdyb, *Third Generation Solar Cells*, Routledge, Taylor & Francis Group, Boca Raton, **2023**.
- [17] P. Kartikay, A. Yella, S. Mallick, *Mater Chem Phys* **2020**, *256*, 123594.
- [18] P. Kajal, J. H. Lew, A. Kanwat, P. J. S. Rana, G. V. Nutan, T. M. Koh, S. G. Mhaisalkar, S. Powar, N. Mathews, *J Power Sources* **2021**, *501*, 230019.
- [19] S. Meroni, C. Worsley, D. Raptis, T. Watson, *Energies (Basel)* **2021**, *14*.
- [20] A. Mishra, Z. Ahmad, I. Zimmermann, D. Martineau, R. A. Shakoar, F. Touati, K. Riaz, S. A. Al-Muhtaseb, M. K. Nazeeruddin, *Org Electron* **2019**, *65*, 375–380.

- [21] R. Hu, L. Chu, J. Zhang, X. Li, W. Huang, *J Power Sources* **2017**, *361*, 259–275.
- [22] M. Hadadian, J. H. Smått, J. P. Correa-Baena, *Energy Environ Sci* **2020**, *13*, 1377–1407.
- [23] P. Kartikay, A. Yella, S. Mallick, *Conference Record of the IEEE Photovoltaic Specialists Conference* **2019**, 473–476.
- [24] S. B. Aziz, *J Electron Mater* **2016**, *45*, 736–745.
- [25] T. S. Gaaz, A. B. Sulong, M. N. Akhtar, A. A. H. Kadhum, A. B. Mohamad, A. A. Al-Amiery, D. J. McPhee, *Molecules* **2015**, *20*, 22833–22847.
- [26] A. M. Lachance, Z. Hou, M. M. Farooqui, S. A. Carr, J. M. Serrano, C. E. Odendahl, M. E. Hurley, T. E. Morrison, J. L. Kubachka, N. T. Samuels, A. T. Barrett, Y. Zhao, A. M. Degennaro, L. Sun, M. T. Shaw, *Ind Eng Chem Res* **2022**, *61*, 3766–3774.
- [27] Y. Rong, Y. Ming, W. Ji, D. Li, A. Mei, Y. Hu, H. Han, *Journal of Physical Chemistry Letters* **2018**, *9*, 2707–2713.
- [28] J. A. Oke, T. C. Jen, *Journal of Materials Research and Technology* **2022**, *21*, 2481–2514.
- [29] S. R. Bae, D. Y. Heo, S. Y. Kim, *Mater Today Adv* **2022**, *14*, 100232.
- [30] A. Morales-Acevedo, *Solar Cells - Research and Application Perspectives*, **2013**.
- [31] S. Sadhukhan, S. Acharya, T. Panda, N. C. Mandal, S. Bose, A. Nandi, G. Das, S. Maity, S. Chakraborty, P. Chaudhuri, H. Saha, in *Sustainable Developments by Artificial Intelligence and Machine Learning for Renewable Energies*, Elsevier, **2022**, pp. 63–129.
- [32] P. Narchi, V. Neplokh, V. Piazza, T. Bearda, F. Bayle, M. Foldyna, C. Toccafondi, P. Prod'homme, M. Tchernycheva, P. Roca i Cabarrocas, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2017**, *161*, 263–269.
- [33] M. Mazumder, R. Ahmed, A. Wajahat Ali, S.-J. Lee, *Constr Build Mater* **2018**, *186*, 313–329.
- [34] J. Li, R. Xia, W. Qi, X. Zhou, J. Cheng, Y. Chen, G. Hou, Y. Ding, Y. Li, Y. Zhao, X. Zhang, *J Power Sources* **2021**, *485*, 229313.
- [35] T. G. Santos, in *Surface Modification by Solid State Processing*, Woodhead Publishing, **2014**, pp. 153–176.
- [36] V. M. Airaksinen, in *Handbook of Silicon Based MEMS Materials and Technologies: Second Edition*, William Andrew Publishing, **2015**, pp. 381–390.
- [37] A. A. Hebeish, E. E. Allam, I. Abd El-Thalouth, A. A. Ragheb, A. A. Shahin, H. A. Shaban, *Egypt J Chem* **2019**, *62*, 1021–1037.

- [38] H. Wang, X. Hu, H. Chen, *RSC Adv* **2015**, *5*, 30192–30196.
- [39] C. Liewhiran, S. Phanichphant, *Sensors* **2007**, *7*, 185–201.
- [40] C. Raminafshar, V. Dracopoulos, M. R. Mohammadi, P. Lianos, *Electrochim Acta* **2018**, *276*, 261–267.
- [41] L. Zhang, T. Liu, L. Liu, M. Hu, Y. Yang, A. Mei, H. Han, *J Mater Chem A Mater* **2015**, *3*, 9165–9170.
- [42] K. Magiswaran, M. N. Norizan, N. Mahmed, I. S. Mohamad, S. N. Idris, M. F. M. Sabri, N. Amin, A. V. Sandu, P. Vizureanu, M. Nabilek, M. A. A. M. Salleh, *Coatings* **2022**, *13*, 20.
- [43] H. Zhang, Y. Li, S. Tan, Z. Chen, K. Song, S. Huang, J. Shi, Y. Luo, D. Li, Q. Meng, *J Colloid Interface Sci* **2022**, *608*, 3151–3158.
- [44] M. Naftaly, S. Das, J. Gallop, K. Pan, F. Alkhalil, D. Kariyapperuma, S. Constant, C. Ramsdale, L. Hao, *Electronics (Switzerland)* **2021**, *10*, DOI 10.3390/electronics10080960.
- [45] M. Duan, Y. Rong, A. Mei, Y. Hu, Y. Sheng, Y. Guan, H. Han, *Carbon N Y* **2017**, *120*, 71–76.
- [46] X. Y. Fang, X. X. Yu, H. M. Zheng, H. B. Jin, L. Wang, M. S. Cao, *Physics Letters, Section A: General, Atomic and Solid State Physics* **2015**, *379*, 2245–2251.
- [47] A. H. Ibrahim, L. Saad, A. A. Said, M. Soliman, S. Ebrahim, *AIP Adv* **2022**, *12*, DOI 10.1063/5.0062247.
- [48] “Monolithic Perovskite Solar Cell Precursor Solution - Solaronix Online Shop,” can be found under <https://shop.solaronix.com/monolithic-perovskite-solar-cell-precursor-solution-2-ml>, **n.d.**
- [49] Y. H. Kye, C. J. Yu, U. G. Jong, Y. Chen, A. Walsh, *Journal of Physical Chemistry Letters* **2018**, *9*, 2196–2201.
- [50] J. Campbell, S. Burkitt, N. Dong, C. Zavaleta, *Nanoparticles for Biomedical Applications: Fundamental Concepts, Biological Interactions and Clinical Applications* **2020**, 129–144.